

Blue and red cationic dyes

Publication number: BE768389

Publication date: 1971-11-03

Inventor: OHKAWA M; TANAKA Y; TAKEDA Y; KINOSHITA T;
HIRABAYASHI K; ABETA S; SASAKURA M; KONISHI S

Applicant: SUMITOMO CHEMICAL CO

Classification:

- international: **C09B44/20; C09B44/00; (IPC1-7): C09B**

- european: C09B44/20

Application number: BE19710768389 19710611

Priority number(s): BE19710768389 19710611

Report a data error here

Abstract of BE768389

Cationic dyestuffs, which dye polyacrylonitrile modified by acids, or copolymers thereof and also polyamides and polyesters blue/red - blue/green shades fast to light, heat, washing, and dry-cleaning have the formula:- (where the gp. is a thiazole ring opt. substd. in pos 4 and/or 5 or a benzthiazole ring opt. substd. in pos 6. B is an indolyl gp of formula in which R1 is 1-4C alkyl or aralkyl or aryl gp. opt. contg. a 1-2C or alkoxy gp. halogen cyano or nitro gp R2 is H. 1-4C alkyl or alkoxyalkyl, acyloxyalkyl haloalkyl, cyanoalkyl, carbamoylalkyl or an aniline gp. of formula in which R3 is H 1-2C alkyl or alkoxy, halogen, cyano or nitro R4 and R5 are each 1-4C alkyl or alkoxyalkyl, acyloxyalkyl, cycloalkyl, aralkyl or aryl opt contg. a 1-2C alkyl or alkoxy gp halogen cyano or nitro gp. n is a whole no 1-2 when B is indolyl R is H, CH3 halomethyl or 1-4C alkoxy and ehn B is anilino R is 1-4C alkoxy Z is an anion).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

N° 768.389



Classification Internationale :

C 0 9 B

Brevet mis en lecture le :

03 - 11 - 1971

MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

BREVET D'INVENTION

Le Ministre des Affaires Economiques,

*Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;**Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;**Vu le procès-verbal dressé le 11 juin 1971 à 15 h 10*

au Service de la Propriété industrielle;

ARRÊTE :

Article 1. — Il est délivré à la Sté dite: SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED,
15, Kitahama 5-chome, Higashi-Ku, Osaka-Shi, Osaka, Japon,
repr. par Mr. P. Hanssens à Bruxelles,

un brevet d'invention pour: Colorants cationiques,

(Inv. MM. M. Ohkawa, Y. Tanaka, Y. Takeda, T. Kinoshita, K. Hirabayashi,
S. Abeta, M. Sasakura et S. Konishi),

qu'elle déclare avoir fait l'objet de demandes de brevet déposées au Japon
le 12 juin 1970 sous les n°s 51301/70 et 51302/70, le 24 juillet 1970 sous
le n° 65227/70, le 10 septembre 1970 sous le n° 79751/70, le 18 novembre
1970 sous le n° 102137/70 et le 17 décembre 1970 sous le n° 114374/70
et le 29 décembre 1970 sous le n° 124405/70.

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et
périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit
de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention
(mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui
de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 30 juillet 1971

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE:

Le Directeur Général.

BREVET D'INVENTION

Société dite: SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED

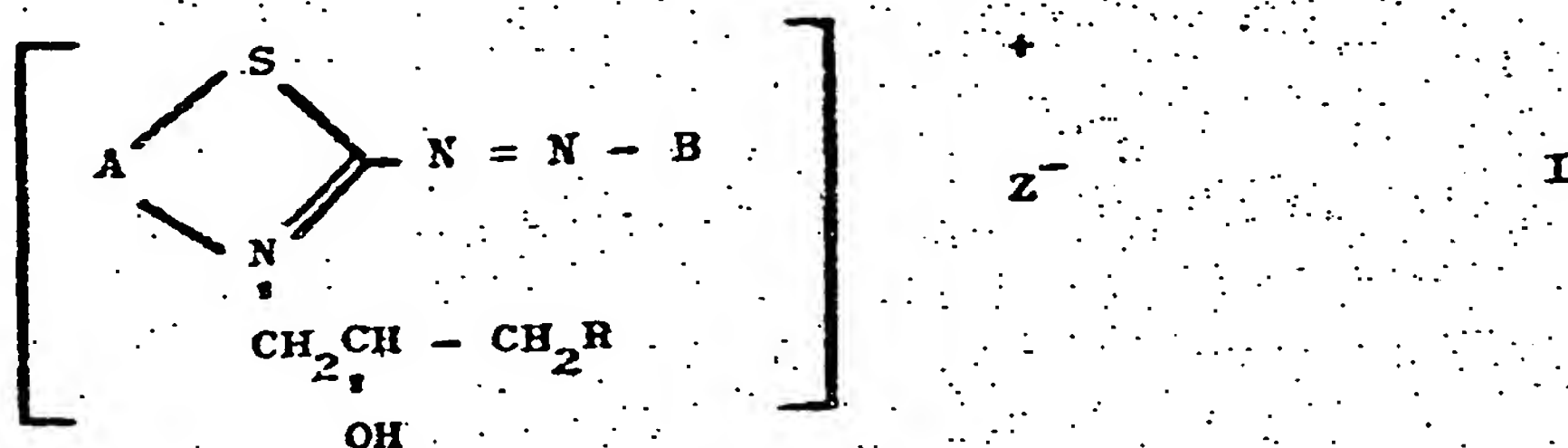
(Inventeurs : Masaaki Ohkawa, Yoshio Tanaka, Yoshiro Takeda, Tadao Kinoshita, Kazuyoshi Hirabayashi, Sadaharu Abeta, Masaaki Sasakura et Seizo Konishi).

Conv.Int. Priorité de sept demandes de brevets déposées au Japon le 12 juin 1970 sous le N° 51301/70, le 12 juin 1970 sous le N° 51302/70, le 24 juillet 1970 sous le N° 65227/70, le 10 septembre 1970 sous le N° 79751/70, le 18 novembre 1970 sous le N° 102137/70, le 17 décembre 1970 sous le N° 114374/70 et le 29 décembre 1970 sous le N° 124405/70.

Colorants cationiques

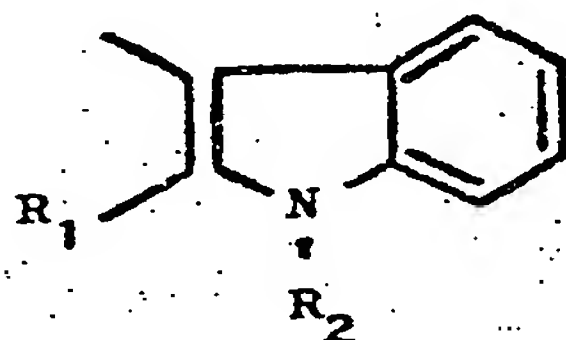
La présente invention concerne de nouveaux colorants cationiques répondant à la formule I et pouvant être utilisés pour teindre des matières fibreuses synthétiques constituées d'un polyacrylonitrile modifié par un acide ou d'un de ses copolymères, d'un polyamide ou d'un polyester :

75009

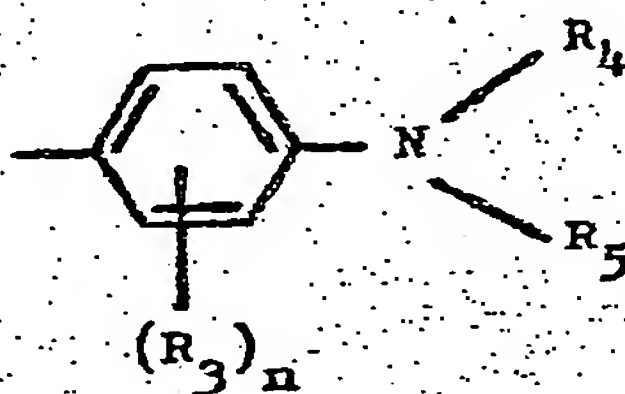


formule dans laquelle le groupe  représente un noyau

thiazole non substitué ou substitué en position 4 et/ou 5, ou un noyau benzothiazole non substitué ou substitué en position 6, B représente un groupe indolyte répondant à la formule



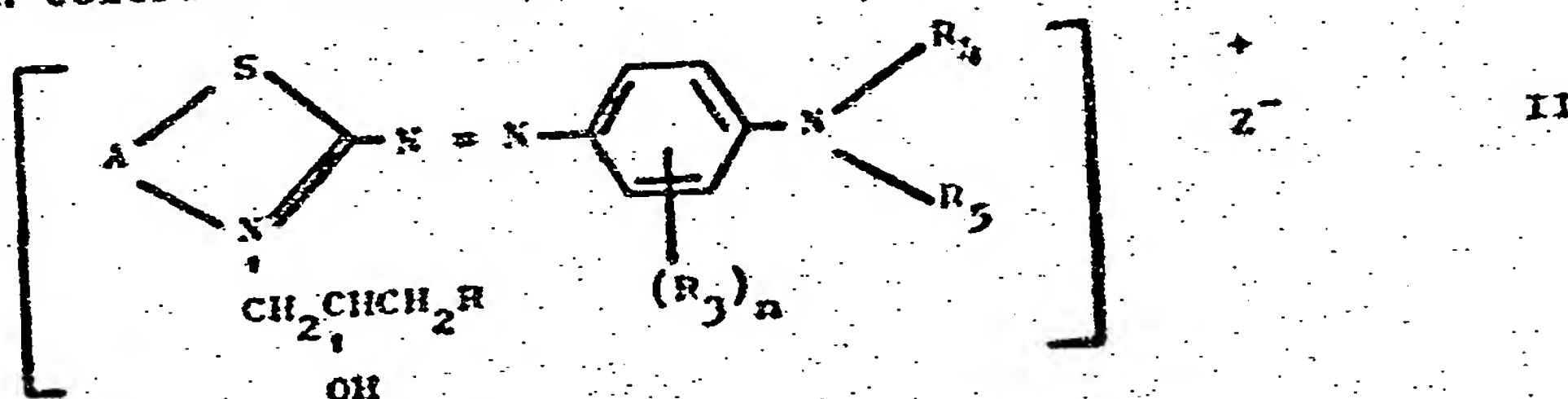
dans laquelle R_1 représente un groupe alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone, un groupe aralcoyle ou un groupe aryle, ledit groupe aryle pouvant comporter un groupe alcoyle de 1 à 2 atomes de carbone, un groupe alcoxy de 1 à 2 atomes de carbone, un halogène, un groupe cyano ou nitro, tandis que R_2 représente un atome d'hydrogène, un groupe alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone, un groupe alcoxyalcoyle, un groupe acyloxyalcoyle, un groupe haloalcoyle, un groupe cyanoalcoyle, un groupe carbamoylalcoyle ou un groupe anilino répondant à la formule :



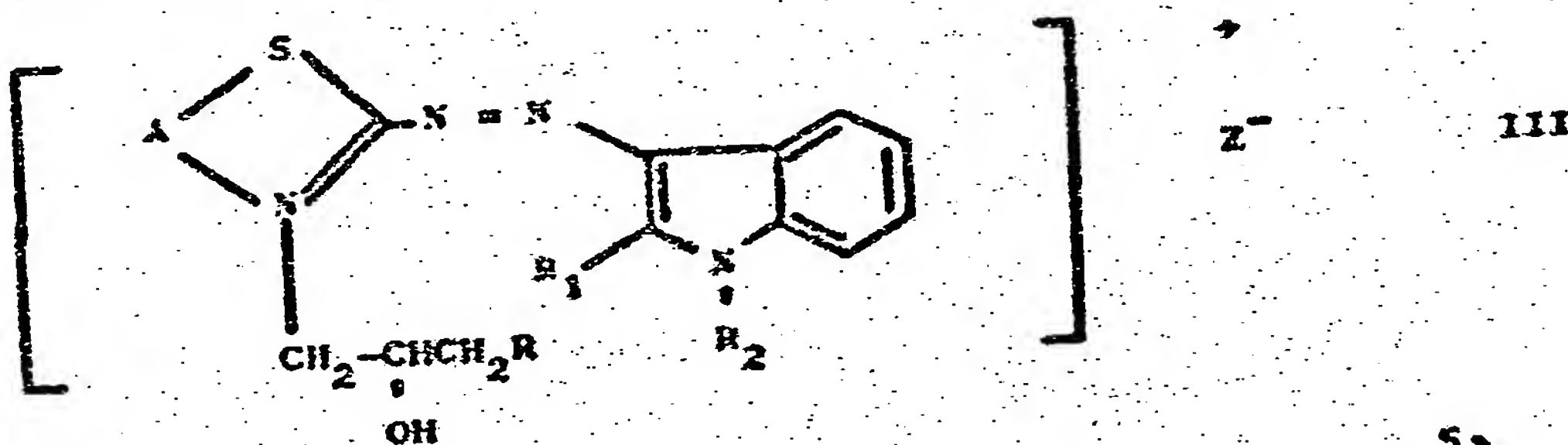
dans laquelle R_3 représente un atome d'hydrogène, un groupe alcoyle de 1 à 2 atomes de carbone, un groupe alcoxy de 1 à 2 atomes de carbone, un atome d'halogène, un groupe cyano ou nitro, R_4 et R_5

représentent chacun un groupe alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone, un groupe alcoxyalcoyle, un groupe acyloxyalcoyle, un groupe cycloalcoyle, un groupe aralcoyle ou un groupe aryle, ledit groupe aryle pouvant comporter un groupe alcoyle de 1 à 2 atomes de carbone, un groupe alcoxy de 1 à 2 atomes de carbone, un atome d'halogène, un groupe cyano ou nitro, tandis que n est un nombre entier de 1 ou 2 et, lorsque B représente le groupe indolyle, R représente un atome d'hydrogène, un groupe méthyle, halométhyle ou alcoxy de 1 à 4 atomes de carbone ou, lorsque B représente le groupe anilino, R représente un groupe alcoxy de 1 à 4 atomes de carbone, tandis que Z⁻ représente un anion.

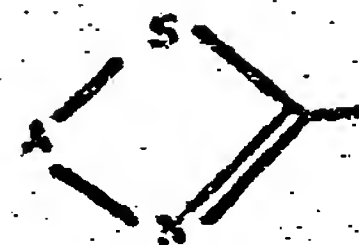
Plus particulièrement, la présente invention concerne un colorant cationique bleu répondant à la formule II :



ainsi qu'un colorant cationique rouge répondant à la formule III :



formules dans lesquelles R, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ et



ont les significations indiquées ci-dessus.

Certains colorants cationiques bleus de type p-amino-phénol-thiazoliumazo analogues aux colorants représentés par la formule II ci-dessus sont décrits, par exemple, dans les publica-

70009

tions de brevets japonais n° 14.337/61, 14.934/62 et 14.935/62; il y est stipulé que ces colorants possèdent d'excellentes valeurs de coloration vis-à-vis des fibres de polyacrylonitrile, tandis que les fibres teintées ont une excellente solidité à la lumière solaire et au nettoyage. Toutefois, ces colorants connus présentent un inconvénient du fait que, lorsqu'on laisse reposer une solution concentrée du colorant à la température ambiante, le colorant cristallise et, en outre, lorsqu'on utilise la solution du colorant pour l'impression, il peut se former de petites taches par suite de la faible solubilité du colorant.

De plus, ces colorants connus présentent généralement des inconvénients du fait qu'ils ont une faible résistance à la chaleur, en particulier, une faible résistance à la chaleur de la vapeur d'eau, si bien qu'ils peuvent être décolorés par un traitement thermique. Afin de remédier à ces inconvénients, on a proposé les colorants décrits, par exemple, dans la publication de brevet japonais n° 5659/68. Toutefois, si l'on améliore la résistance thermique des colorants, en règle générale, la solubilité du colorant est fortement réduite et son affinité devient trop forte, si bien que la vitesse de teinture atteint un degré tel que l'on ne peut obtenir une teinture d'un bon unisson.

Suite aux recherches entreprises par la Demanderesse en vue de remédier aux inconvénients précités, on a trouvé les nouveaux colorants de l'invention répondant à la formule II ci-dessus. En d'autres termes, les colorants de la présente invention ont une excellente solubilité à basse température, ainsi qu'une excellente solidité à la vapeur d'eau; en outre, ils peuvent donner des articles teints uniformément car, dans la pratique, ils ont une vitesse de teinture très appropriée. De plus, les articles teints par les colorants de la présente invention ont une excellente solidité à la lumière solaire et au nettoyage.

Certains colorants cationiques rouges du type des thia-

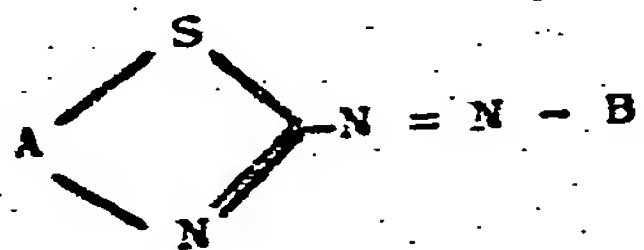
75009

zoles analogues aux colorants cationiques rouges répondant à la formule III ci-dessus sont décrits, par exemple, dans la publication de brevet japonais n° 6933/59. Toutefois, ces colorants connus présentent des inconvénients du fait que leur affinité vis-à-vis des fibres est trop forte, si bien que la vitesse de teinture atteint un degré tel que l'on ne peut obtenir une teinture d'un bon unisson.

La Demanderesse a entrepris des recherches en vue de remédier à ces inconvénients et elle a trouvé que les colorants de formule (III) possédaient une vitesse de teinture très appropriée pour obtenir une teinture d'un bon unisson, tandis qu'ils possèdent une plus faible phototropie comparativement aux colorants connus répondant à une formule analogue à celle des colorants (III) de la présente invention.

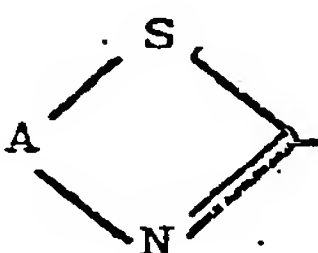
C'est ainsi que les colorants de la présente invention, répondant à la formule (I), ont une vitesse de teinture appropriée au point qu'ils peuvent être utiles pour teindre des matières fibreuses en couleurs moyennes et claires et ils sont particulièrement utiles comme colorants dits à trois couleurs primaires. De plus, les colorants de la présente invention, qui répondent à la formule (I), sont stables dans l'eau chaude, ainsi que lors d'un chauffage par voie humide et par voie sèche sur des matières fibreuses. De plus, étant donné qu'ils possèdent une excellente hydrosolubilité, on peut aisément en préparer une solution aqueuse concentrée sans qu'il se produise des précipitations, de sorte que ces colorants sont appropriés pour l'impression.

On peut préparer un colorant cationique répondant à la formule (I) en faisant réagir un composé monoazoïque répondant à la formule générale (IV) :

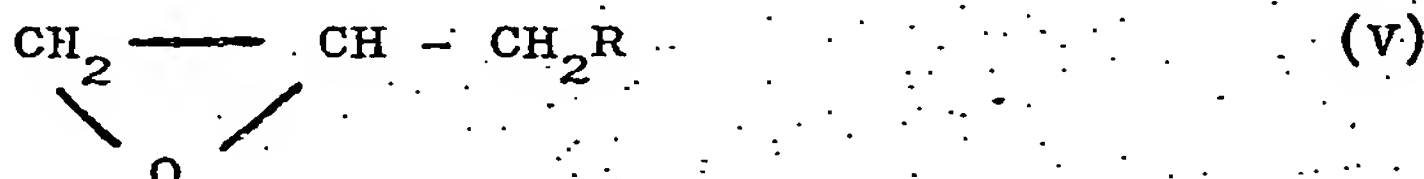


(IV)

768389A


dans laquelle le groupe  et B ont les significations

indiquées ci-dessus, avec un composé époxy répondant à la formule (V) :



dans laquelle R a la signification indiquée ci-dessus, en présence d'un acide organique ou inorganique de Brønsted en utilisant un solvant ou non.

On peut obtenir le composé monoazoïque répondant à la formule (IV) en copulant un produit de diazotation d'un dérivé correspondant de 2-aminothiazole ou de 2-aminobenzothiazole avec un dérivé correspondant d'indole ou d'aniline. Parmi les substituants venant se placer en position 6 sur le noyau benzène du 2-aminobenzothiazole, on mentionnera les groupes alcoyles de 1 à 3 atomes de carbone, les groupes alcoxy, les groupes aryloxy, les atomes d'halogène, le groupe nitro, le groupe cyano, le groupe thiocyno, les groupes sulfamoyles, de même que les groupes alcoylsulfonyles, en particulier, les groupes alcoyles tels que les groupes méthyle, éthyle et isopropyle, de même que les groupes alcoxy tels que les groupes méthoxy et éthoxy.

Lorsque le groupe  représente un noyau thiazole, A représente un alcène tel qu'un groupe éthène, propène, butène, cyclohexène, halogéno-alcène, cyanoalcène, phénylalcène ou acylalcène.

Parmi les substituants représentés par R₁, on mentionnera, par exemple, les groupes méthyle, éthyle, butyle, phényle, p-tolyne, m-tolyne, p-anisyle et p-chlorophényle.

Parmi les substituants représentés par R₂, il y a, par exemple, les groupes méthyle, éthyle, hydroxyéthyle, butyle, cyanoéthyle, carbamoyléthyle et méthoxyéthyle.

Parmi les substituants R₄ et R₅ du dérivé d'aniline, il

78009

Il y a, par exemple, le groupe cyanoéthyle, les groupes alcoxyéthyles, les groupes acétoxyéthyles, le groupe cyclohexyle, le groupe benzyle, le groupe phénéthyle, le groupe phényle ou les groupes phényles substitués, outre les groupes alcoyles de 1 à 4 atomes de carbone. Parmi les substituants du groupe phényle, il y a les groupes alcoyles de 1 à 2 atomes de carbone, les groupes alcoxy inférieurs, les atomes d'halogène, le groupe cyano, le groupe nitro, etc. . Pour le groupe R_3 , on mentionnera, par exemple, les groupes alcoyles de 1 à 2 atomes de carbone, les groupes alcoxy inférieurs, les atomes d'halogène, le groupe cyano et le groupe nitro.

Lors de la mise en oeuvre de la présente invention, on peut effectuer la réaction entre le composé monoazoïque (IV) et le composé époxy (V) en présence d'une quantité équimolaire ou d'une quantité supérieure de l'acide de Brønsted.

Parmi les acides de Brønsted appropriés utilisés dans la réaction ci-dessus, il y a, par exemple, les acides inorganiques tels que l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique, l'acide sulfurique et l'acide phosphorique, de même que les acides organiques tels que l'acide benzène-sulfonique, et l'acide toluène-sulfonique. De même, l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide formique et analogues peuvent être utilisés comme acide de Brønsted et comme solvant pour la réaction.

On peut effectuer la réaction en présence ou en absence d'un solvant.

Lorsqu'on utilise un solvant dans la réaction ci-dessus, le solvant doit être inerte vis-à-vis du composé époxy, il doit dissoudre convenablement le composé monoazoïque et il doit avoir un point d'ébullition supérieur à la température réactionnelle.

Parmi ces solvants, on mentionnera, de préférence, le méthylcellosolve, le diméthylformamide, le dioxanne, le tétrahydrofur, la méthyléthylcétone, la méthylisobutylcétone, le benzène,

150000

le toluène, le monochlorobenzène, le dichlorobenzène, le nitrobenzène, le diacétoformamide et la méthylpyrrolidone.

La réaction ci-dessus peut être effectuée à une température comprise entre 10 et 100°C, de préférence, entre 50 et 90°C pendant 3 à 10 heures, habituellement pendant 4 à 5 heures.

L'anion Z^- est fourni par un acide organique ou inorganique tel qu'un acide halogénhydrique, l'acide sulfurique et un acide organo-sulfonique. Parmi les anions le plus généralement employés, on mentionnera l'ion chlore, l'ion brome, l'ion sulfate, l'ion bisulfate, l'ion p-toluène-sulfonate, etc. On peut également employer l'anion d'un acide relativement faible tel que l'acide formique, l'acide acétique, l'acide oxalique ou l'acide butyrique. L'anion englobe également l'anion d'un sel complexe de l'acide précité et du chlorure de zinc.

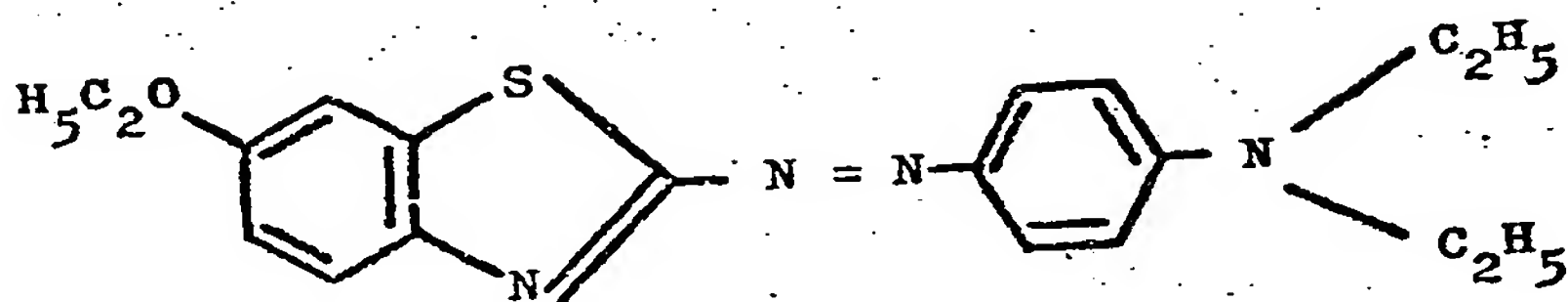
Etant donné que le colorant de la présente invention, qui répond à la formule générale (I), comporte le groupe spécifique $-CH_2CH(OH)CH_2R$, ainsi qu'on l'a mentionné ci-dessus, l'hydro-solubilité du colorant est excellente comparativement à celle des colorants comportant un groupe méthyle, éthyle, cyanoéthyle ou carbamoyléthyle et les colorants de la présente invention peuvent teindre des matières fibreuses constituées d'un polyester, d'un polyamide ou d'un polyacrylonitrile modifié par un acide dans des tons bleu rougeâtre à bleu verdâtre ou dans des tons rouges à partir d'un bain de colorants acide conformément au procédé de teinture classique.

La présente invention sera décrite ci-après d'une manière plus détaillée par les exemples suivants dans lesquels toutes les parties sont en poids.

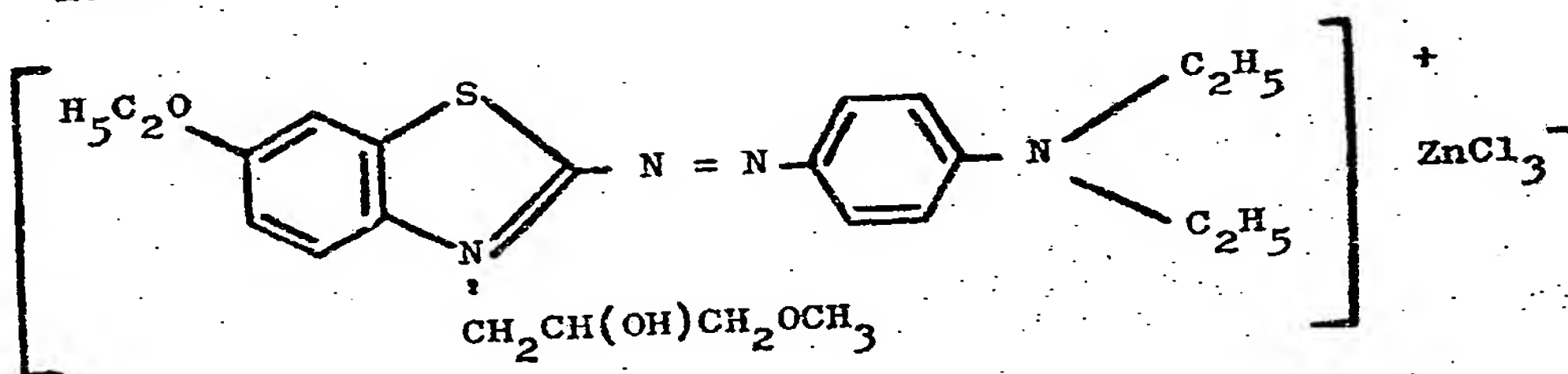
Exemple 1

A un mélange de 44 parties d'éther glycidyl-méthylque et de 120 parties d'acide acétique glacial, on ajoute 33,9 parties d'un composé répondant à la formule générale :

768389A



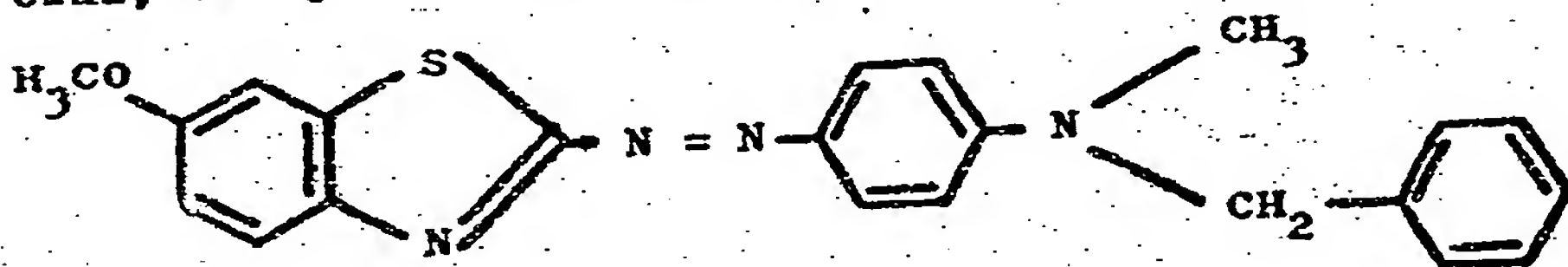
puis on chauffe le mélange à 90 - 95°C pendant 4 heures, tout en agitant. Au terme de la réaction, on récupère la majeure partie de l'acide acétique sous pression réduite et l'on dissout le résidu dans 1.000 parties d'eau puis, après avoir séparé les matières non dissoutes par filtration, on ajoute 15 parties de chlorure de zinc et 120 parties de chlorure de sodium à la solution pour relarguer le colorant que l'on récupère par filtration et que l'on sèche. Le colorant ainsi obtenu et répondant à la formule :



peut être dissous convenablement dans l'eau et il peut teindre uniformément des fibres de polyacrylonitrile à partir d'un bain faiblement acide, pour former ainsi des fibres teintées en un ton bleu verdâtre d'une haute solidité à la chaleur.

Exemple 2

A un mélange de 44 parties d'éther glycidyl-méthyllique, de 100 parties de dioxanne et de 10 parties d'acide acétique glacial, on ajoute 39 parties du composé répondant à la formule :



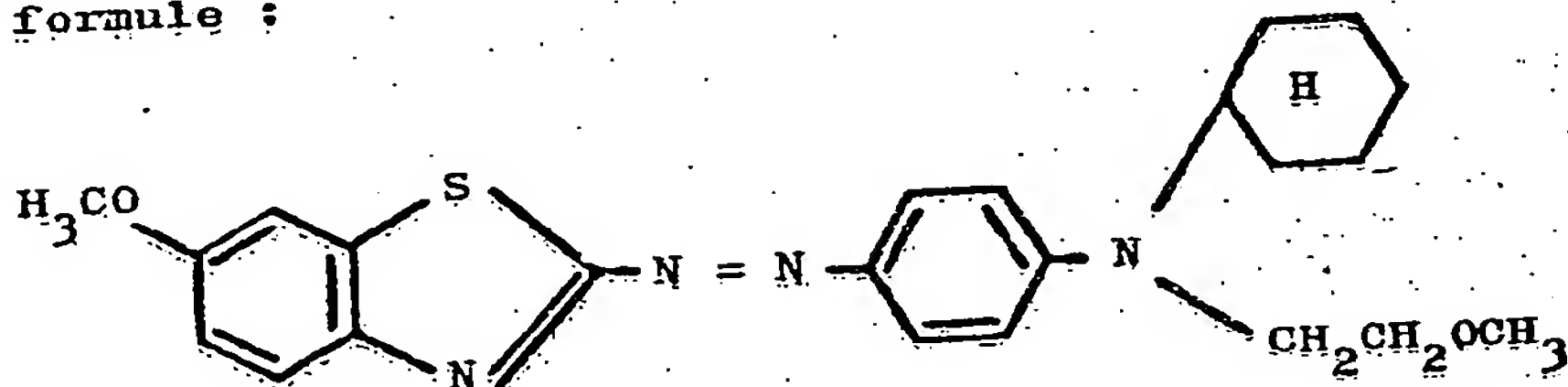
puis on chauffe le mélange à 60 - 70°C. Ensuite, après avoir ajouté goutte à goutte 15 parties d'acide sulfurique concentré pendant une période de 10 minutes, on chauffe le mélange à 90°C

768389A

pendant 4 heures, tout en agitant. Au terme de la réaction, on récupère la majeure partie du dioxanne sous pression réduite et l'on dissout le résidu dans 1.000 parties d'eau. Après avoir séparé les matières non dissoutes par filtration, on ajoute 120 parties de chlorure de sodium à la solution pour relarguer le colorant que l'on récupère par filtration et que l'on sèche. Le colorant ainsi obtenu peut être dissous convenablement dans l'eau et il peut teindre uniformément des fibres de polyacrylonitrile à partir d'un bain faiblement acide, de façon à former des fibres teintées en un ton bleu verdâtre ayant une excellente solidité à la lumière et à la chaleur, en particulier, à la chaleur de la vapeur d'eau.

Exemple 3

A un mélange de 44 parties d'éther glycidyl-méthylque, de 50 parties de monochlorobenzène et de 5 parties d'acide acétique glacial, on ajoute 42,4 parties du colorant répondant à la formule :



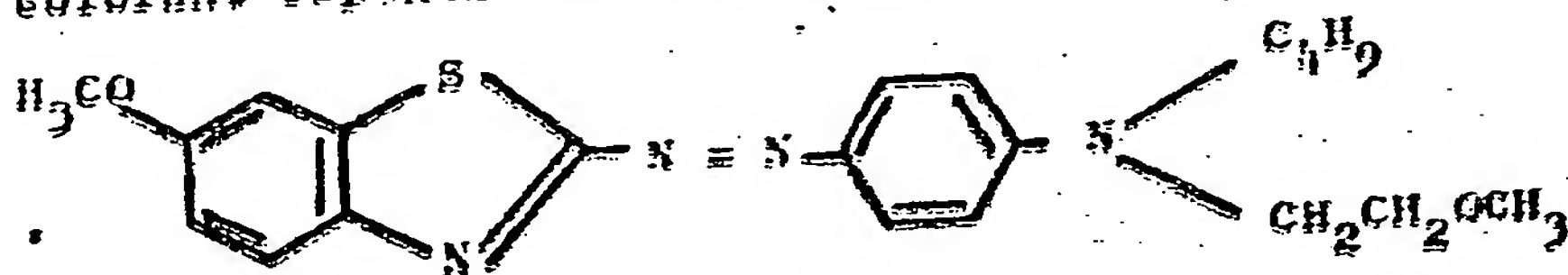
et, après avoir ajouté goutte à goutte 15 parties d'acide sulfurique concentré à la solution pendant une période d'environ 10 minutes à 60 - 70°C, on chauffe le mélange à 90°C pendant 4 heures. Au terme de la réaction, on récupère la majeure partie du monochlorobenzène sous pression réduite et on dissout le résidu dans 1.000 parties d'eau. Par filtration, on sépare les matières non dissoutes, puis on ajoute 120 parties de chlorure de sodium à la solution pour relarguer le colorant que l'on récupère par filtration et que l'on sèche. Le colorant ainsi obtenu peut teindre uniformément des fibres de polyacrylonitrile à partir d'un bain faiblement acide, pour donner des fibres teintées en un

70000

ton bleu verdâtre ayant une excellente solidité à la lumière et à la chaleur, en particulier, à la chaleur de la vapeur d'eau.

Exemple 4

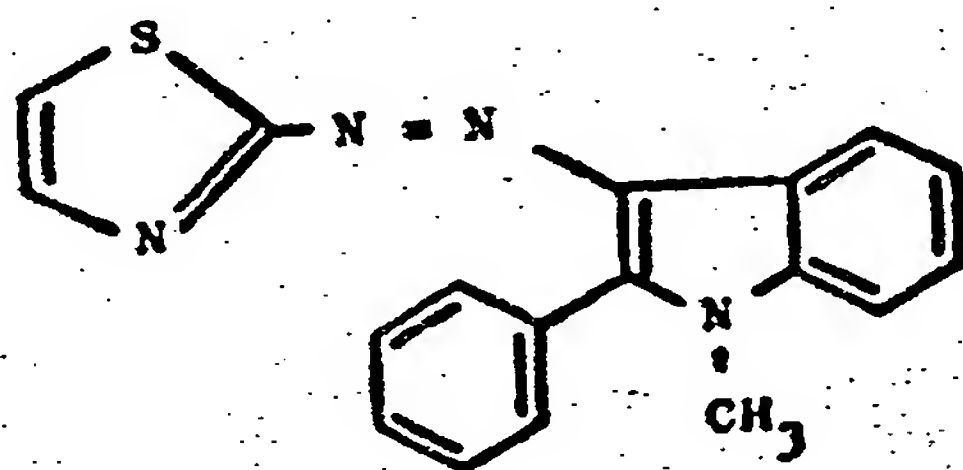
A un mélange de 50 parties d'éther glycidyl-éthylique et de 50 parties d'acide formique, on ajoute 32,9 parties d'un colorant répondant à la formule



et, après avoir ajouté 15 parties d'acide chlorhydrique à 35 % à la solution, on agite le mélange pendant 4 heures à 60°C. Au terme de la réaction, on récupère la majeure partie de l'acide formique sous pression réduite et l'on dissout le résidu dans 1.000 parties d'eau. Par filtration, on sépare les matières non dissoutes, puis on ajoute 15 parties de chlorure de zinc et 120 parties de chlorure de sodium à la solution pour relarguer le colorant que l'on récupère par filtration et que l'on sèche. Le colorant ainsi obtenu peut être dissous convenablement dans l'eau et il peut teindre uniformément des fibres de polyacrylonitrile à partir d'un bain faiblement acide, pour donner des fibres teintées en un ton bleu ayant une excellente solidité à la lumière et à la chaleur, en particulier, à la chaleur de la vapeur d'eau.

Exemple 5

Dans un mélange de 35 parties d'éther glycidyl-méthyllique et de 150 parties d'acide acétique glacial, on dissout 31,8 parties d'un colorant répondant à la formule :

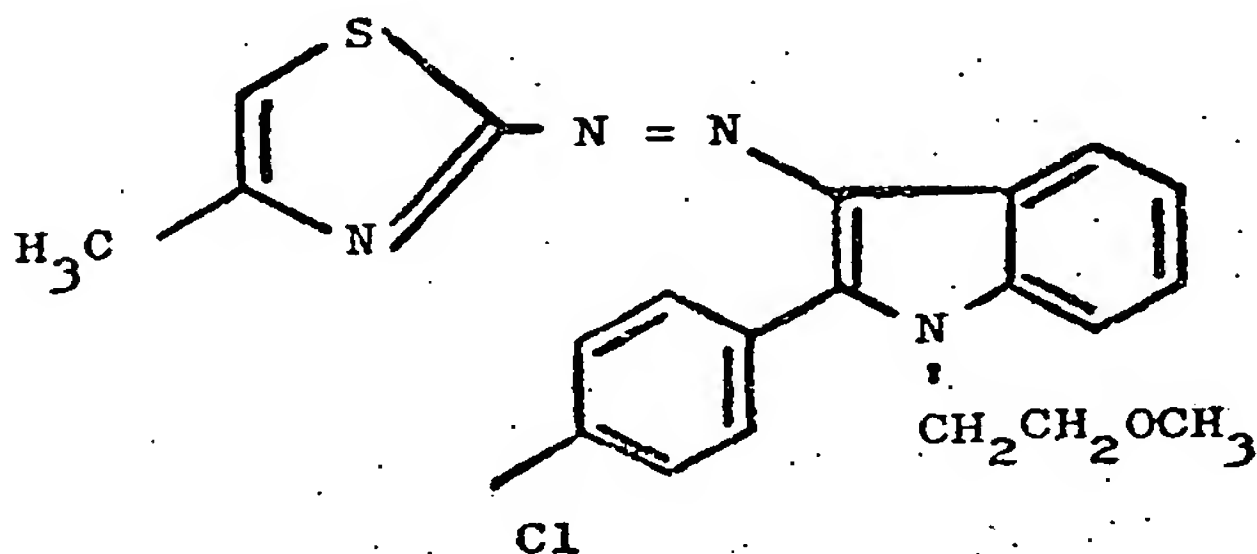


75309

puis on chauffe le mélange à 90 - 95°C pendant 3 heures, tout en agitant. Au terme de la réaction, on récupère la majeure partie de l'acide acétique sous pression réduite et l'on dissout le résidu dans 610 parties d'eau. Par filtration, on sépare les matières non dissoutes, puis on ajoute 90 parties de chlorure de sodium à la solution pour relarguer le colorant que l'on récupère par filtration et que l'on sèche. Le colorant ainsi obtenu peut être dissous convenablement dans l'eau et il peut teindre uniformément des fibres de polyacrylonitrile à partir d'un bain faiblement acide, pour donner des fibres teintées en un ton rouge jaunâtre d'une excellente solidité à la lumière solaire, au nettoyage et à la chaleur.

Exemple 6

A un mélange de 36 parties d'éther glycidyl-méthyllique, de 100 parties de méthyléthylcétone et de 10 parties d'acide acétique glacial, on ajoute 40 parties d'un colorant répondant à la formule :

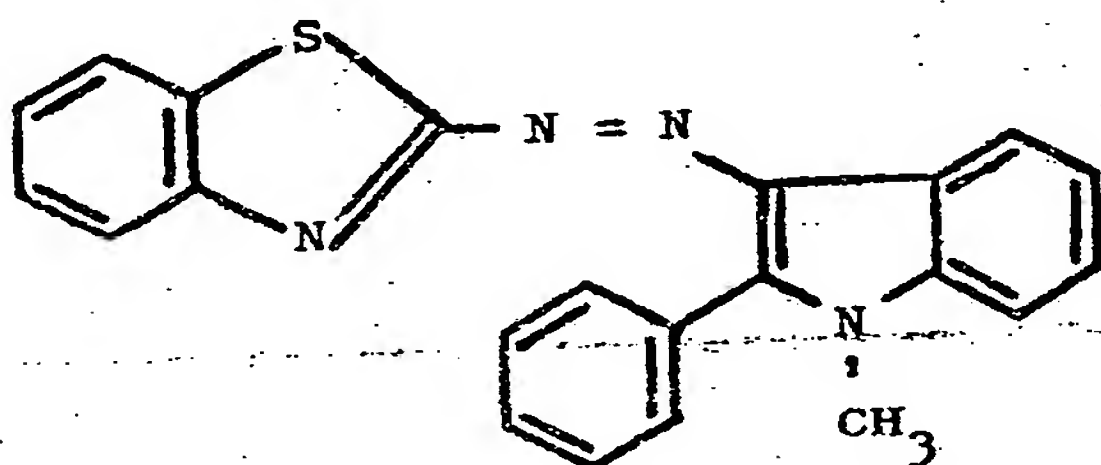


et, après avoir ajouté goutte à goutte 15 parties d'acide sulfurique concentré à 60 - 70°C, on agite le mélange pendant 3 heures à la même température. Au terme de la réaction, on récupère la majeure partie de la méthyléthylcétone et l'on dissout le résidu dans 600 parties d'eau. Par filtration, on sépare les matières non dissoutes, puis on ajoute 6 parties de chlorure de zinc et 90 parties de chlorure de sodium à la solution pour relarguer le colorant que l'on récupère par filtration et que l'on sèche. Le colorant ainsi obtenu peut être dissous convenablement dans l'eau

et il peut teindre uniformément des fibres de polyacrylonitrile à partir d'un bain faiblement acide, pour donner des fibres teintes en un ton rouge bleuâtre ayant une excellente solidité à la lumière solaire, au nettoyage et à la chaleur.

Exemple 7

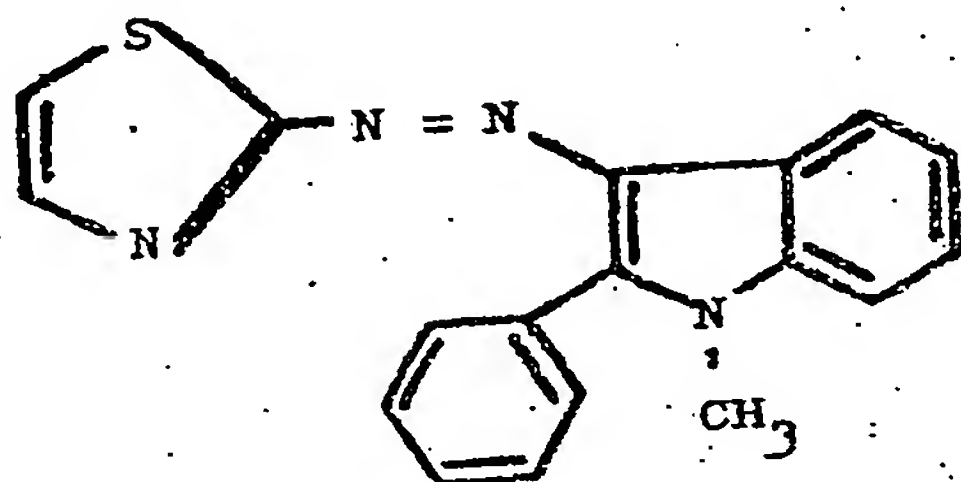
A un mélange de 36 parties d'éther glycidyl-méthylque et de 100 parties de chlorobenzène, on ajoute 40 parties d'un colorant répondant à la formule



et, après avoir ajouté 17,2 parties d'acide p-toluène-sulfonique à la solution, on chauffe le mélange à 95 - 100°C pendant 3 heures, tout en agitant. Après avoir récupéré la majeure partie du chlorobenzène sous pression réduite, on dissout le résidu dans 600 parties d'eau. Par filtration, on sépare les matières non dissoutes et l'on ajoute 80 parties de chlorure de sodium à la solution pour relarguer le colorant que l'on récupère par filtration et que l'on sèche. Le colorant ainsi obtenu peut être dissous convenablement dans l'eau et il peut teindre des fibres de polyacrylonitrile à partir d'un bain faiblement acide, pour donner des fibres teintes en un ton rouge bleuâtre ayant une excellente solidité à la lumière solaire, au nettoyage et à la chaleur.

Exemple 8

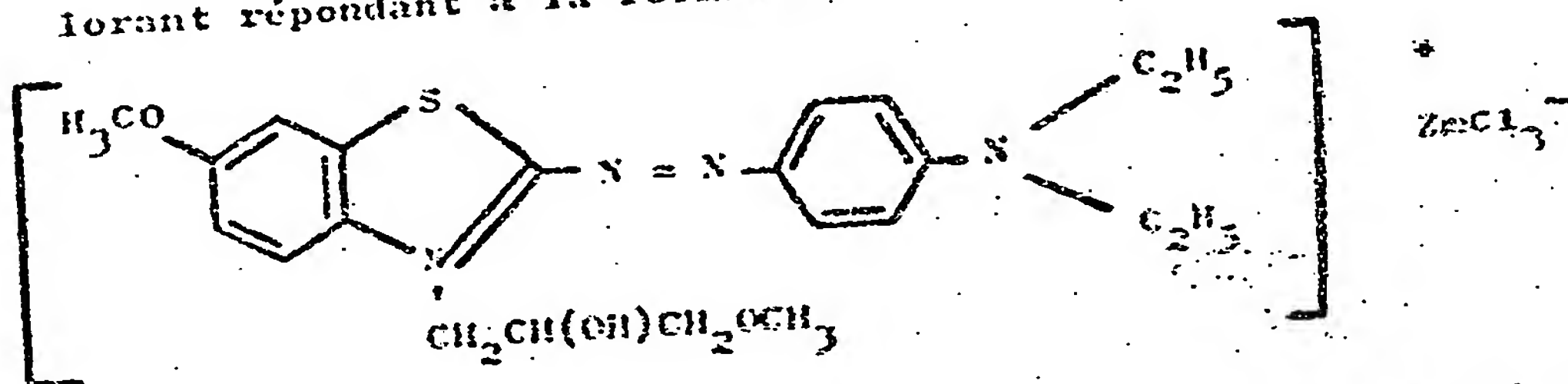
A un mélange de 200 parties d'acide acétique glacial et de 36 parties d'oxyde de butylène, on ajoute 31,8 parties d'un composé répondant à la formule :



puis on y ajoute goutte à goutte 10 parties d'acide sulfurique concentré et l'on agite le mélange obtenu pendant 6 heures à 40°C. Au terme de la réaction, on élimine l'acide acétique par distillation sous pression réduite et l'on dissout le résidu dans 500 parties d'eau chaude. On soumet la solution à un traitement au charbon actif, puis on ajoute 50 parties de chlorure de sodium à la solution pour relarguer le colorant que l'on sépare par filtration. Le colorant ainsi obtenu possède une excellente solubilité dans l'eau, il teint les fibres de polyacrylonitrile en un ton rouge uniforme et les fibres teintes ont une excellente solidité à la lumière solaire, au lavage et à la chaleur.

Exemple 9

Dans 5.000 parties d'eau, on dissout 1 partie d'un colorant répondant à la formule :



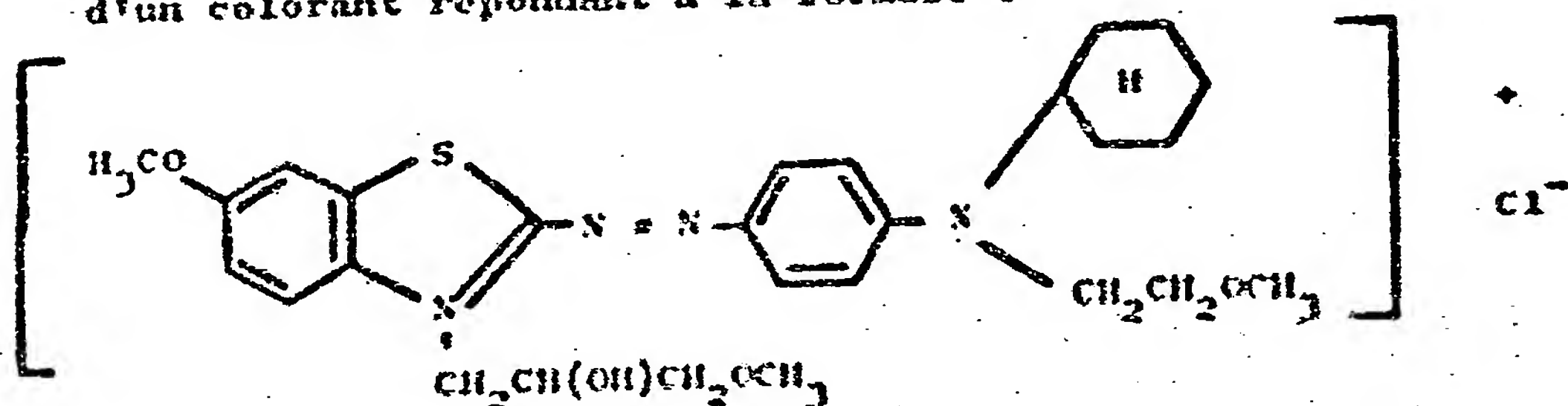
puis on ajoute 1 partie d'acide acétique et 0,5 partie d'acétate de sodium, on chauffe le bain de teinture ainsi préparé à 60 °C et l'on plonge, dans ce bain, 50 parties de "Cashimilon F" (nom commercial de la "Asahi Kasei Kogyo Company Limited"). On chauffe le bain à l'ébullition pendant 40 - 50 minutes et l'on maintient l'ébullition pendant 1 heure. Par lavage à l'eau et sécha-

750000

ge, le produit est teint en un ton bleu uniforme et il possède une excellente solidité à la lumière solaire, à la chaleur et au nettoyage.

Exemple 10

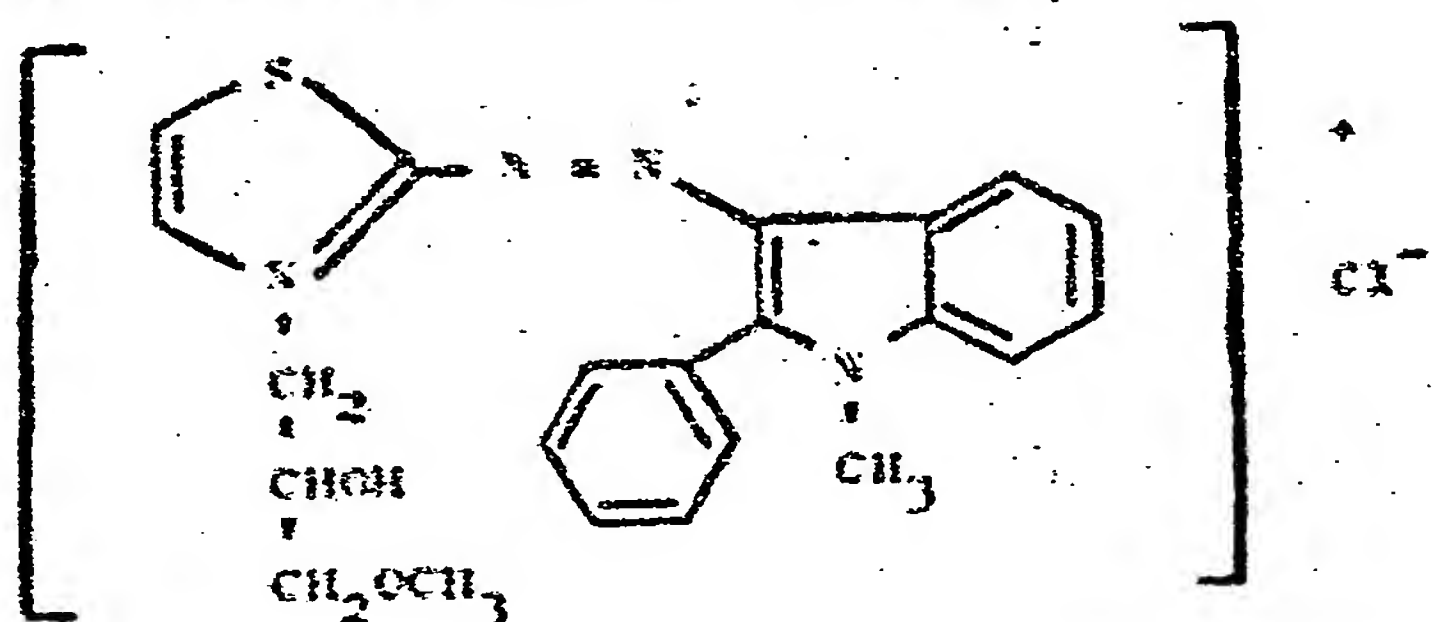
Dans 5.000 parties d'eau chaude, on dissout 1 partie d'un colorant répondant à la formule :



puis on ajoute 1 partie d'acide acétique et 0,5 partie d'acétate de sodium et, dans le bain de teinture, on plonge 50 parties de "Vonnal V" (nom commercial de la "Mitsubishi Kasei Kogyo Company Limited"). Ensuite, on chauffe le bain de teinture à l'ébullition pendant une période de 50 à 60 minutes et l'on maintient l'ébullition pendant 1 heure. Par lavage à l'eau et séchage, le produit est teint uniformément en un ton bleu verdâtre d'une excellente solidité à la lumière solaire, à la chaleur et au nettoyage.

Exemple 11

Dans 5.000 parties d'eau chaude, on dissout 1 partie d'un colorant répondant à la formule :



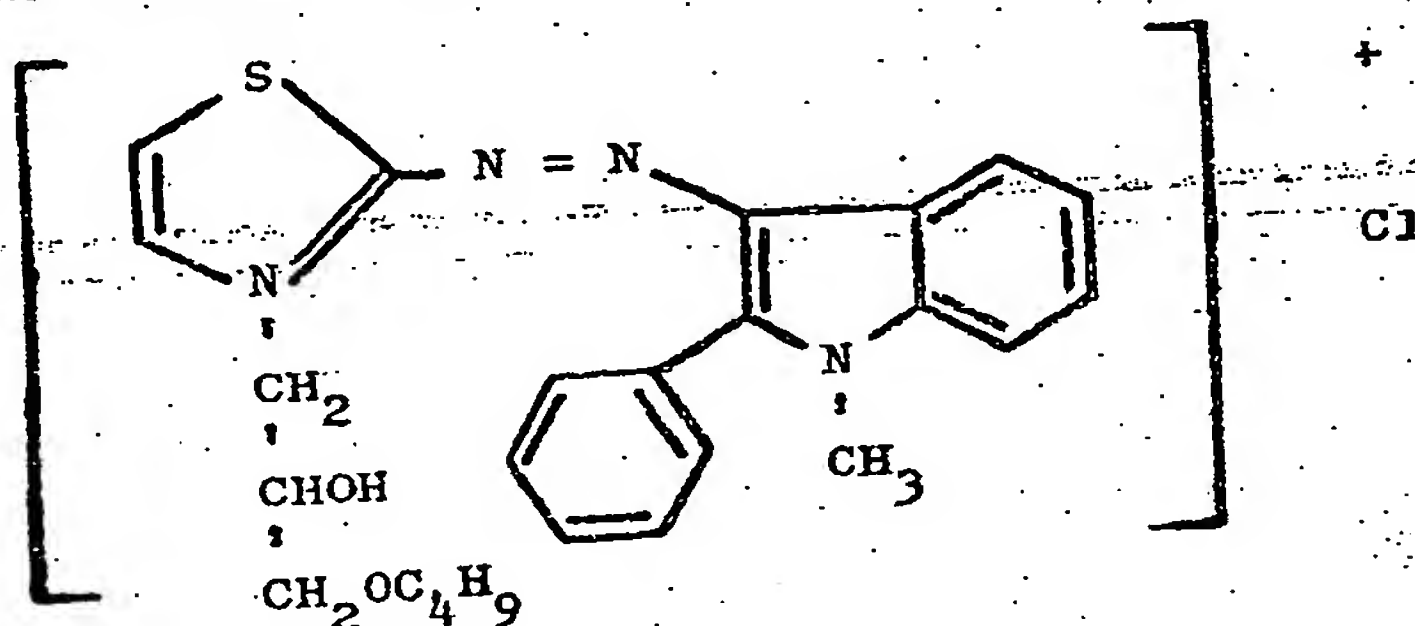
puis on ajoute 1 partie d'acide acétique et 0,5 partie d'acétate de sodium et, dans le bain de teinture, à une température de 60°C, on plonge 50 parties de "Cashimilon F" (nom commercial de la

768389

"Asahi Kasei Kogyo Company Limited"). On chauffe le bain à l'ébullition pendant 40 à 50 minutes et l'on maintient l'ébullition pendant 1 heure. Par lavage à l'eau et séchage, le produit est teint en un ton rouge jaunâtre clair et uniforme d'une excellente solidité à la lumière solaire, au nettoyage et à la chaleur.

Exemple 12

Dans 5.000 parties d'eau chaude, on dissout 1 partie d'un colorant répondant à la formule :



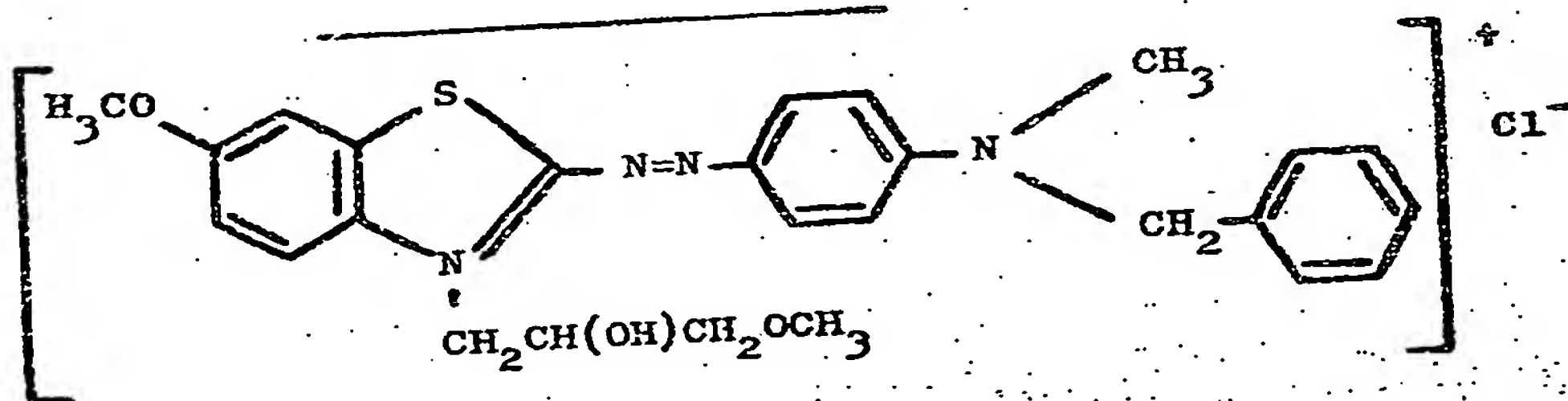
puis on ajoute 1 partie d'acide acétique et 0,5 partie d'acétate de sodium et, dans le bain de teinture, à une température de 60°C, on plonge 50 parties de "Vonnell V". On chauffe le bain à l'ébullition pendant 40 - 50 minutes et l'on maintient l'ébullition pendant 1 heure.

Par lavage à l'eau et séchage, le produit est teint en un ton rouge bleuâtre uniforme d'une excellente solidité à la lumière, au nettoyage et à la chaleur.

En répétant les procédés décrits dans les exemples ci-dessus, on prépare les colorants intéressants suivants :

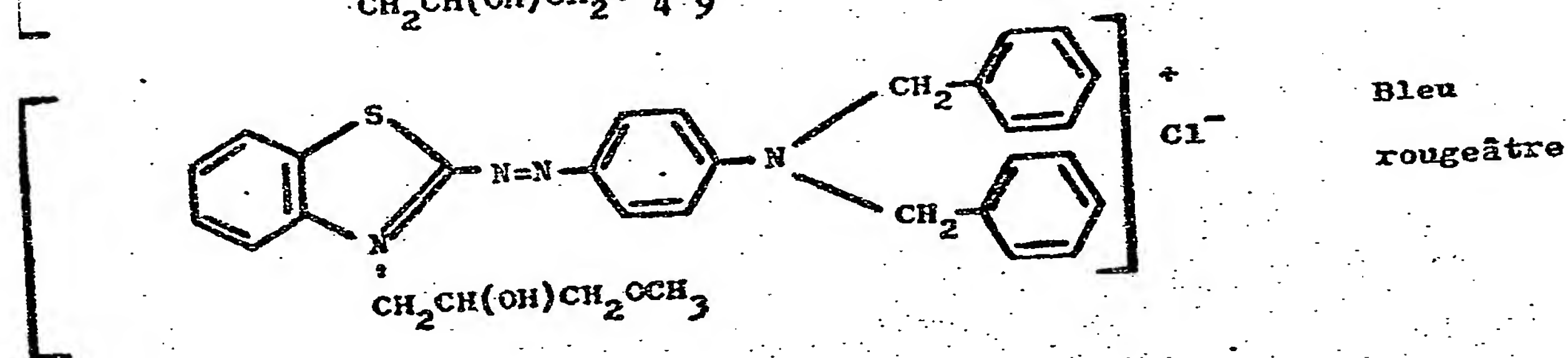
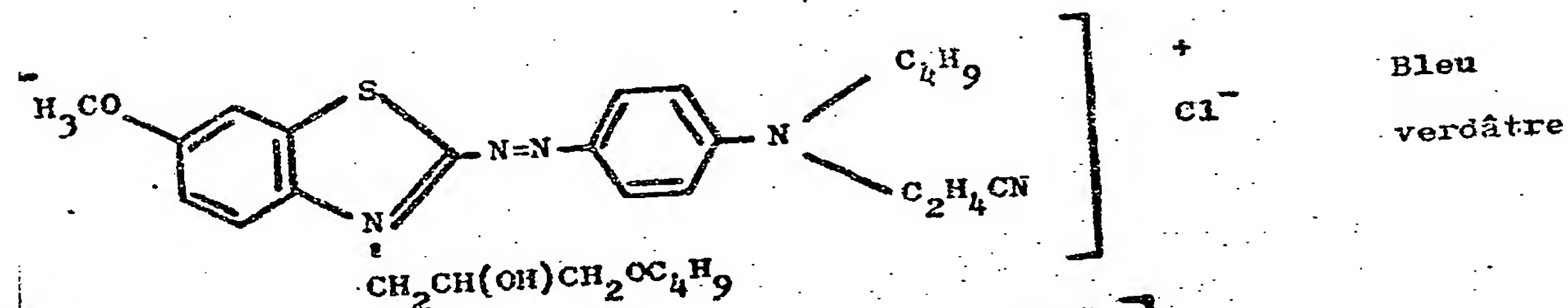
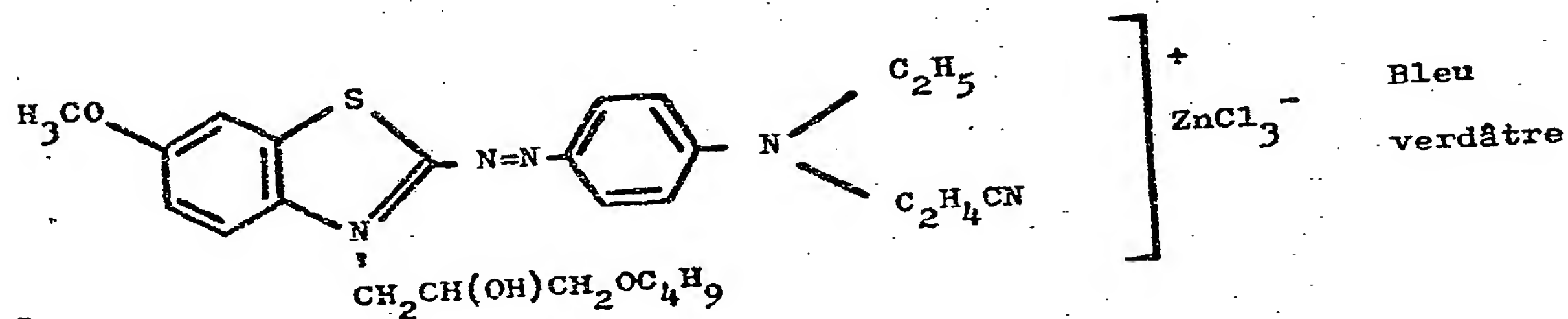
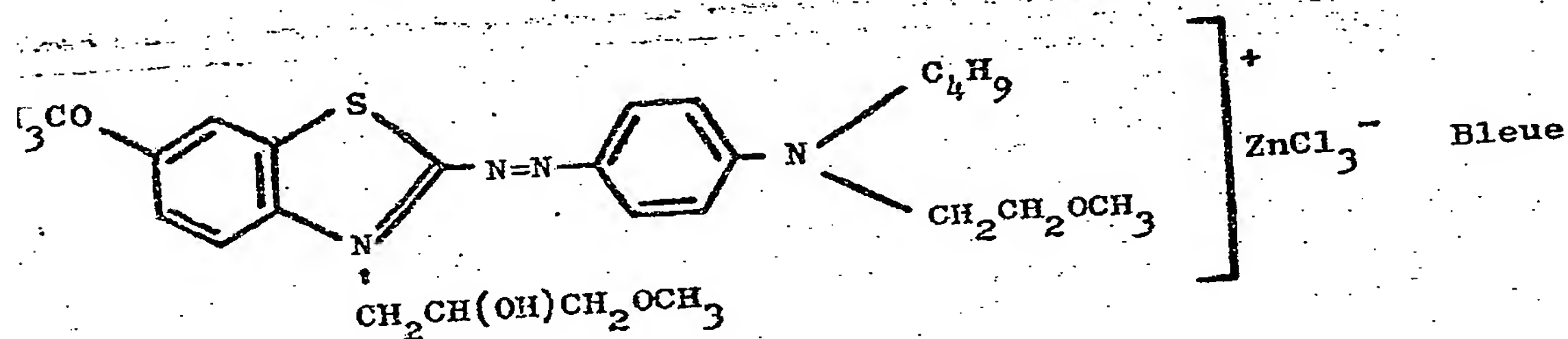
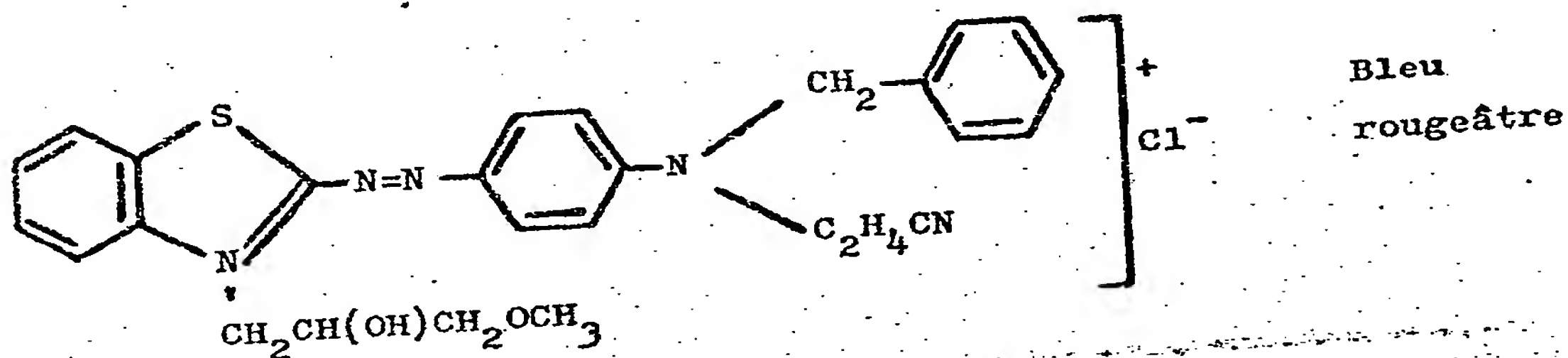
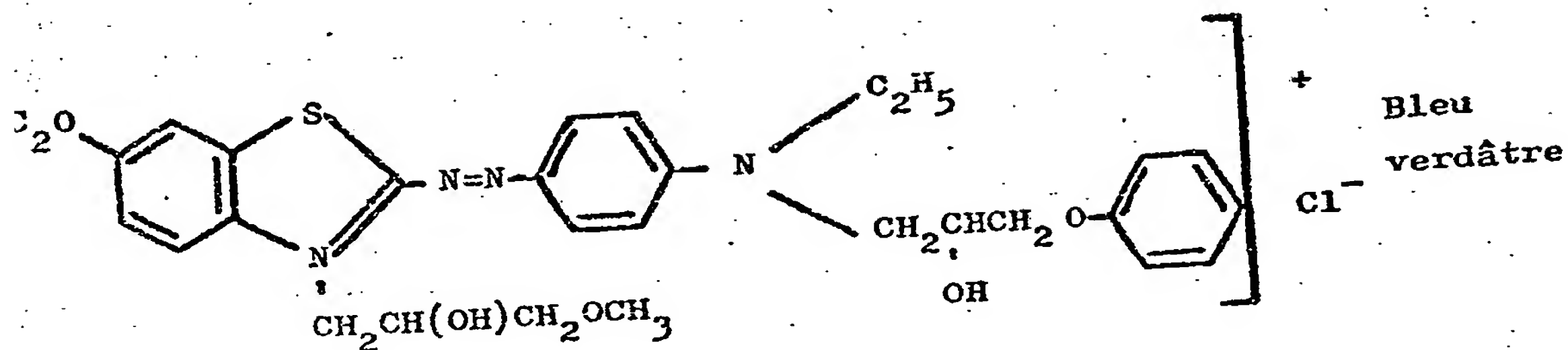
Structure du colorant

Couleur sur des fibres de polyacrylonitrile

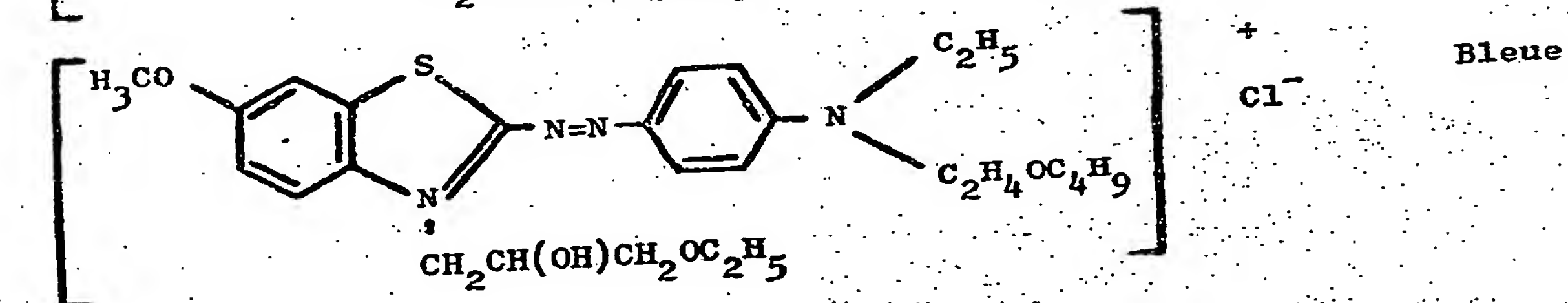
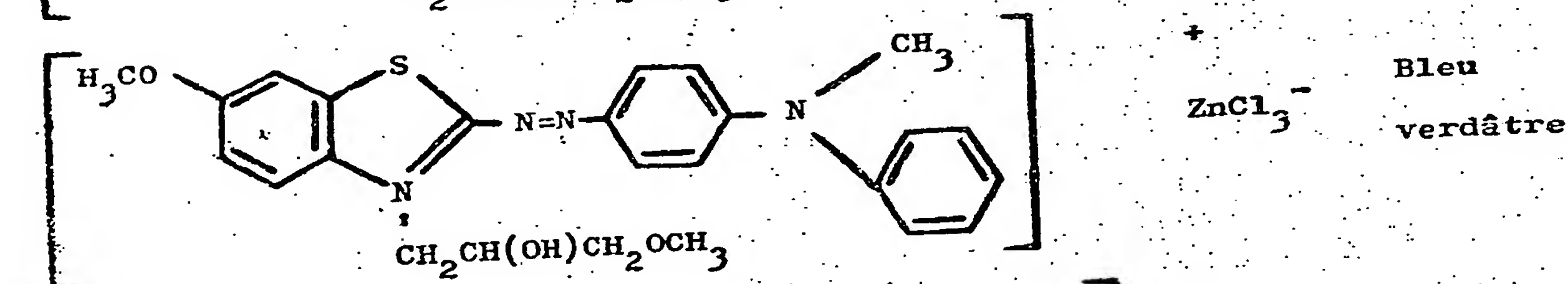
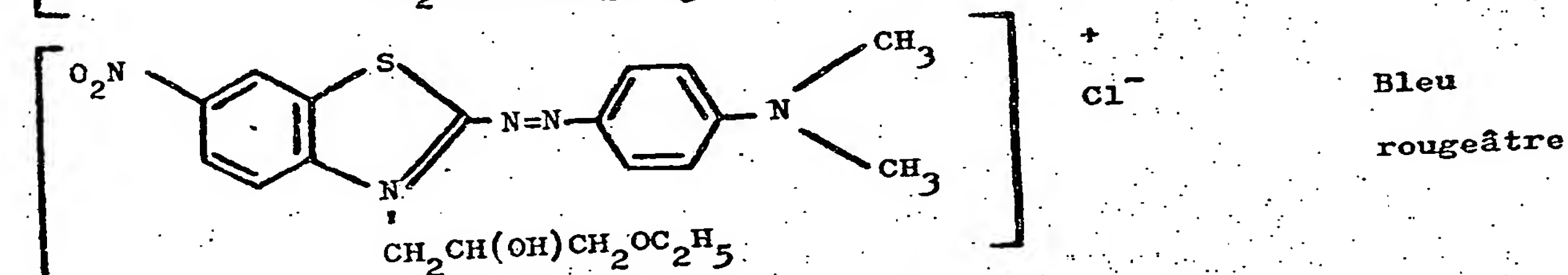
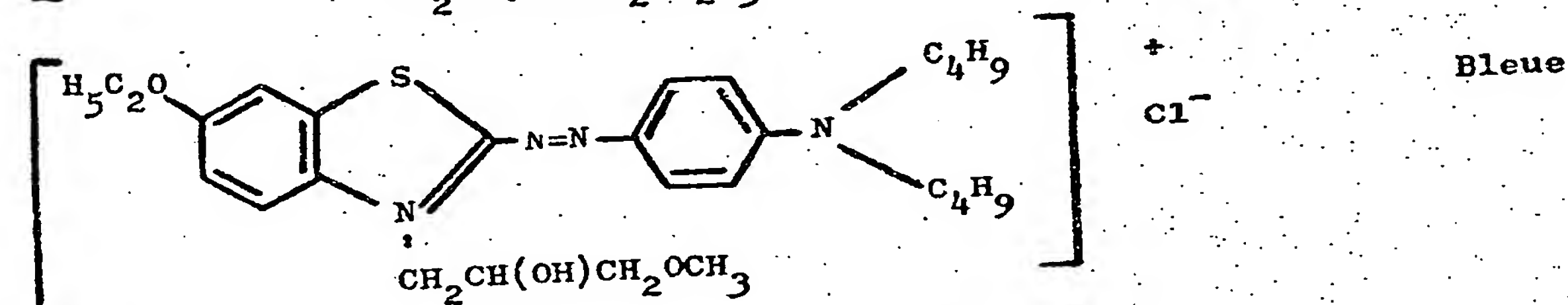
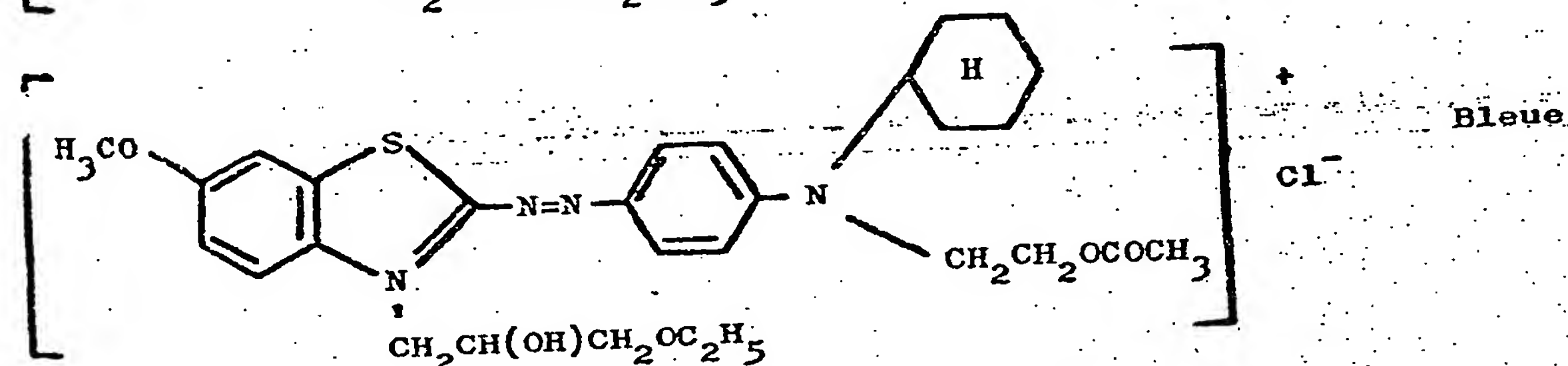
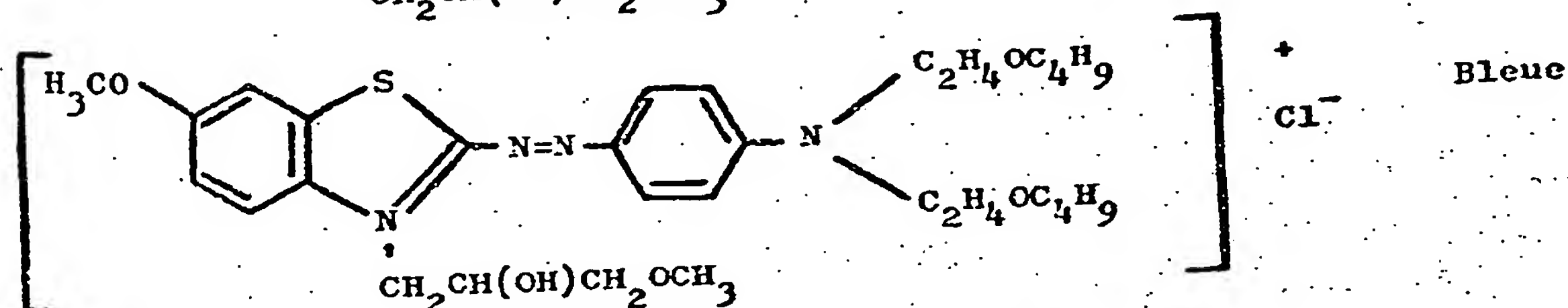
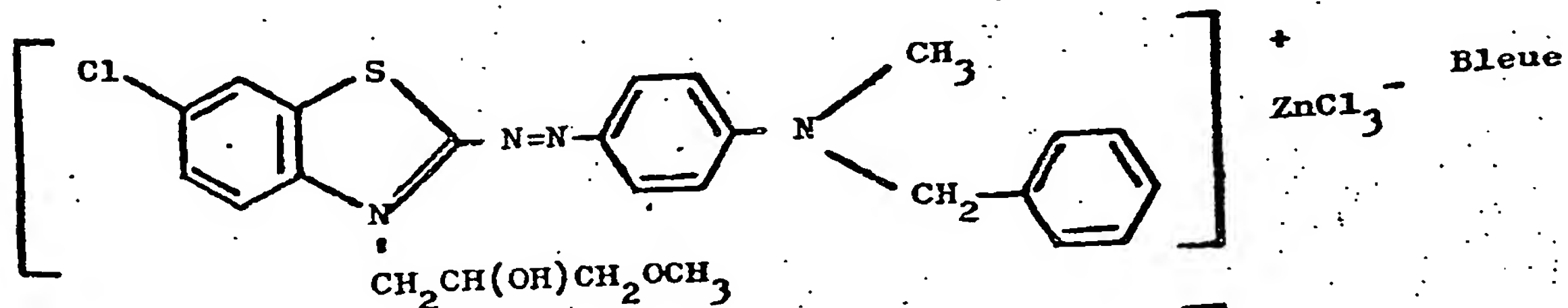


Bleu
verdâtre

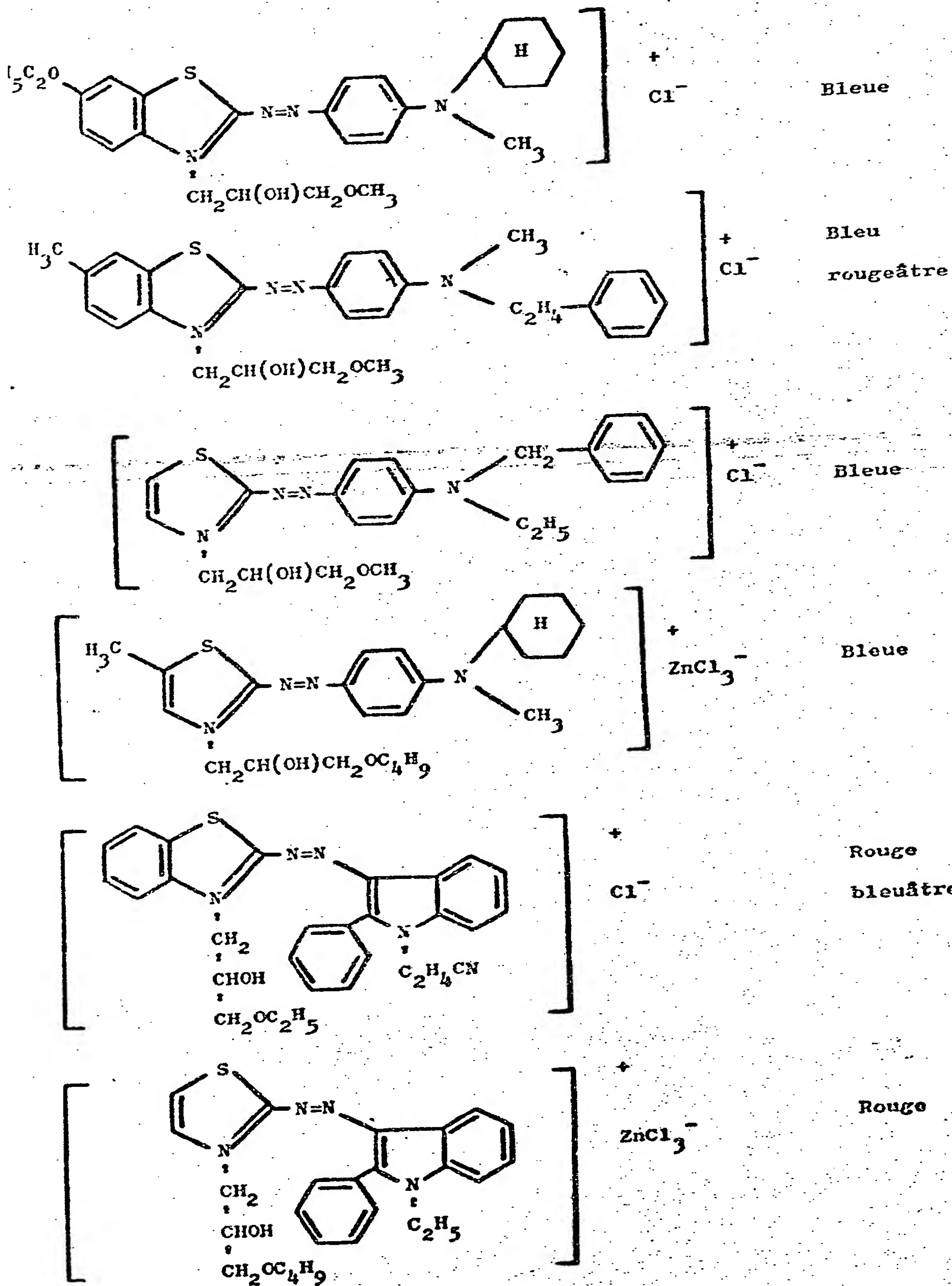
768389



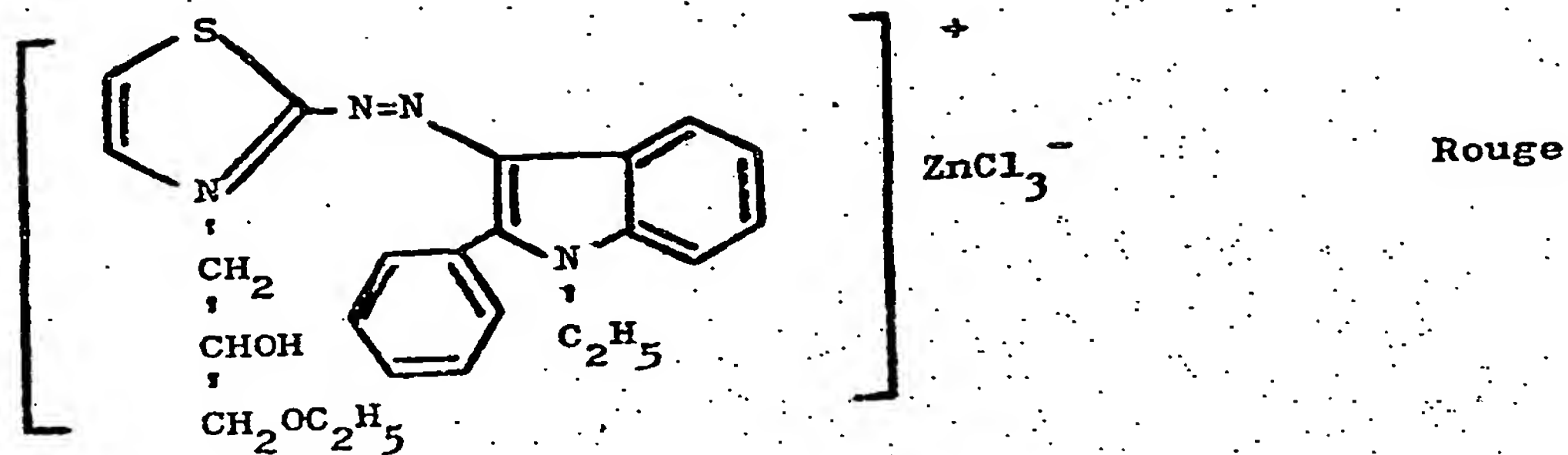
76809



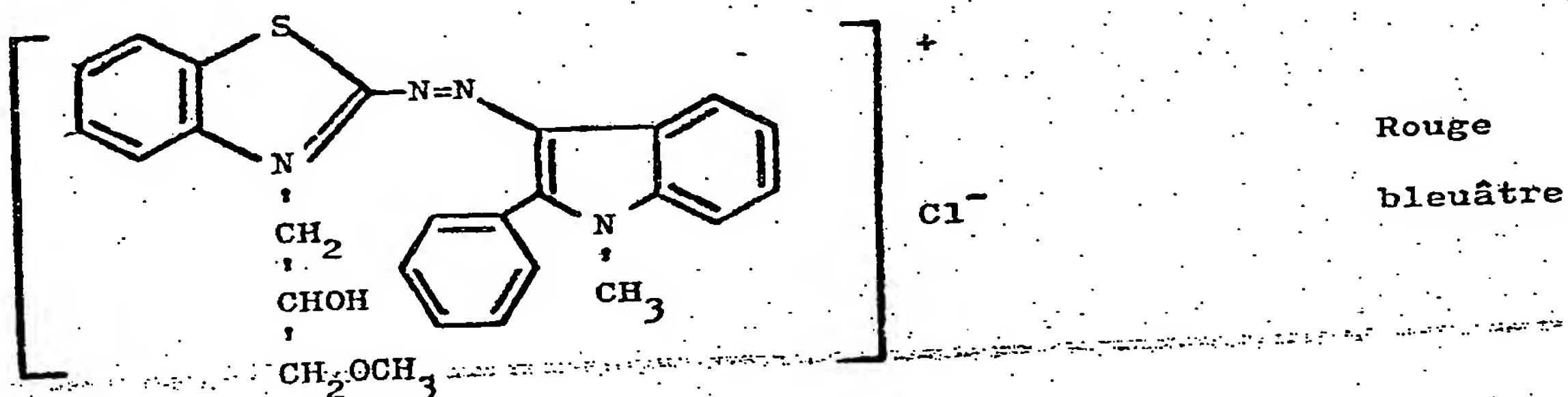
768389



768389A

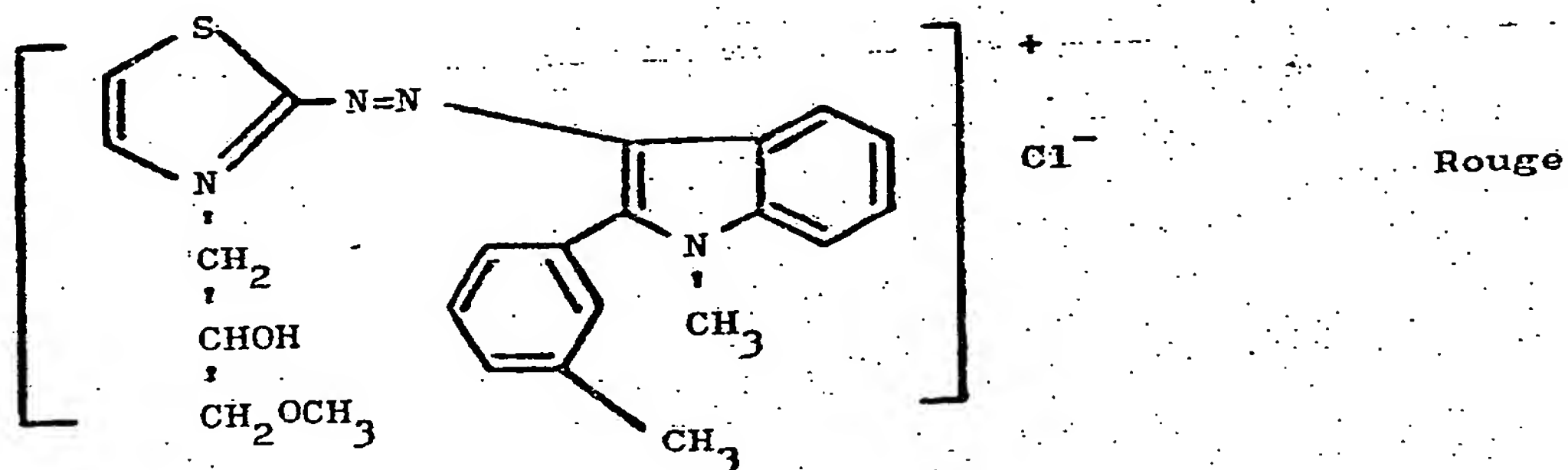


Rouge

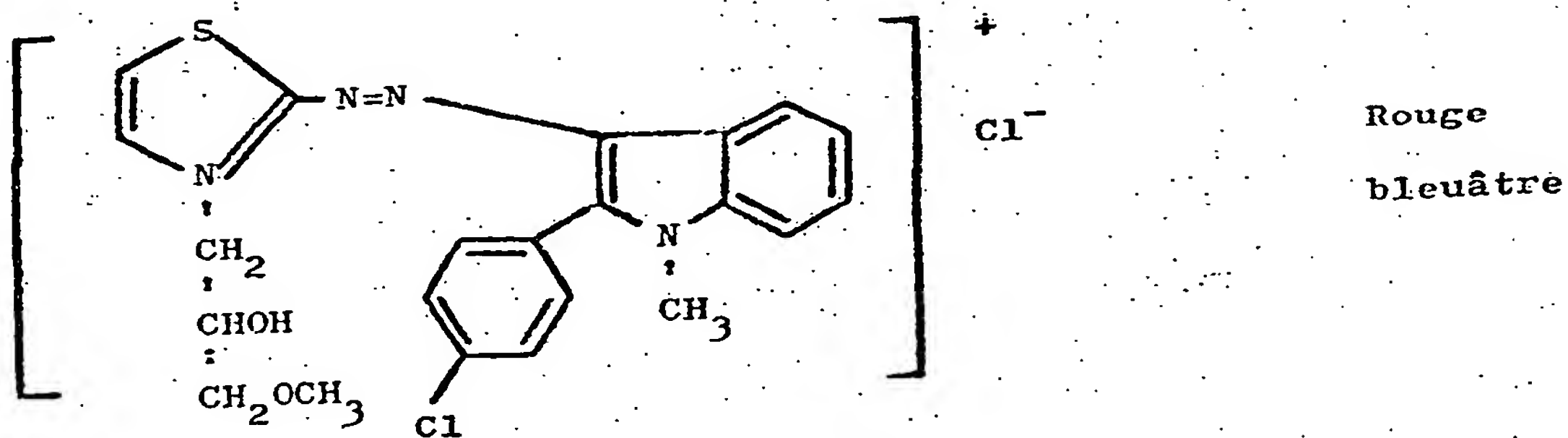


Rouge

bleuâtre

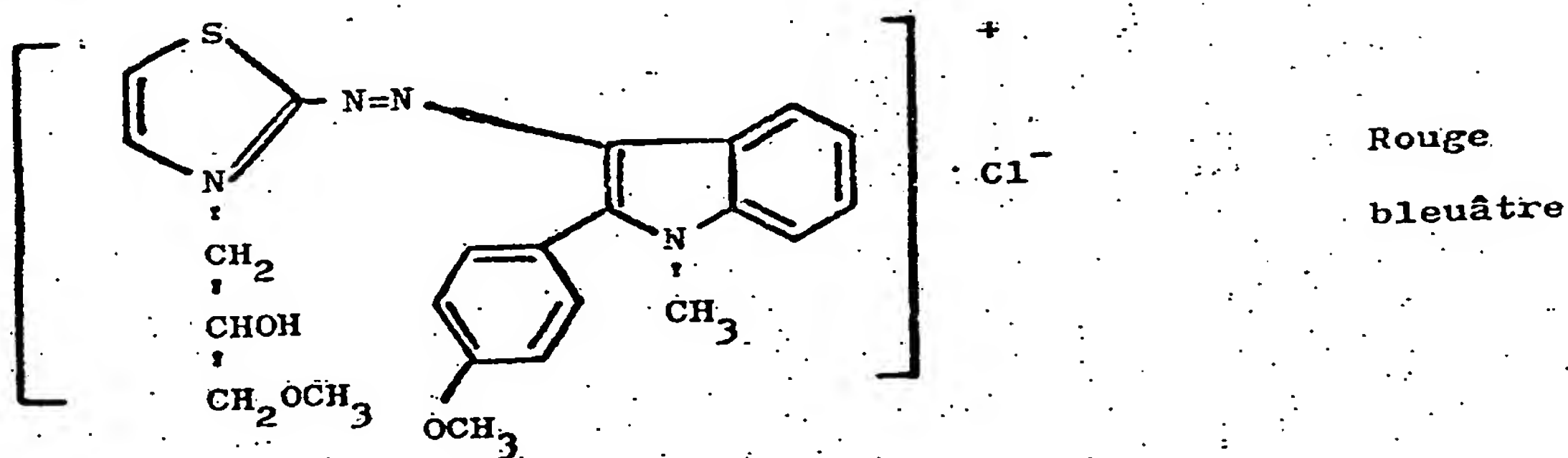


Rouge



Rouge

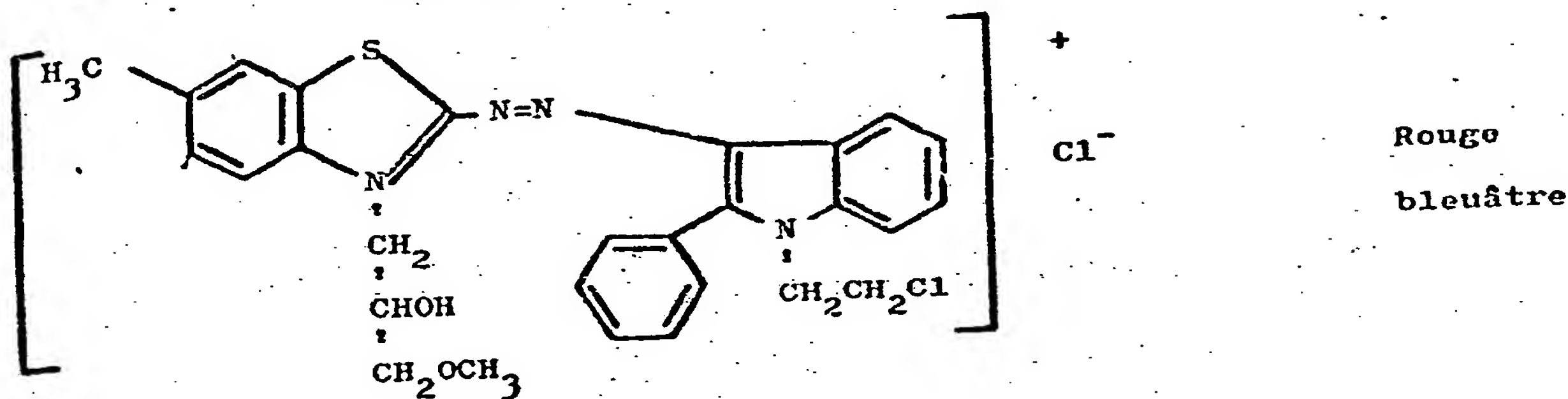
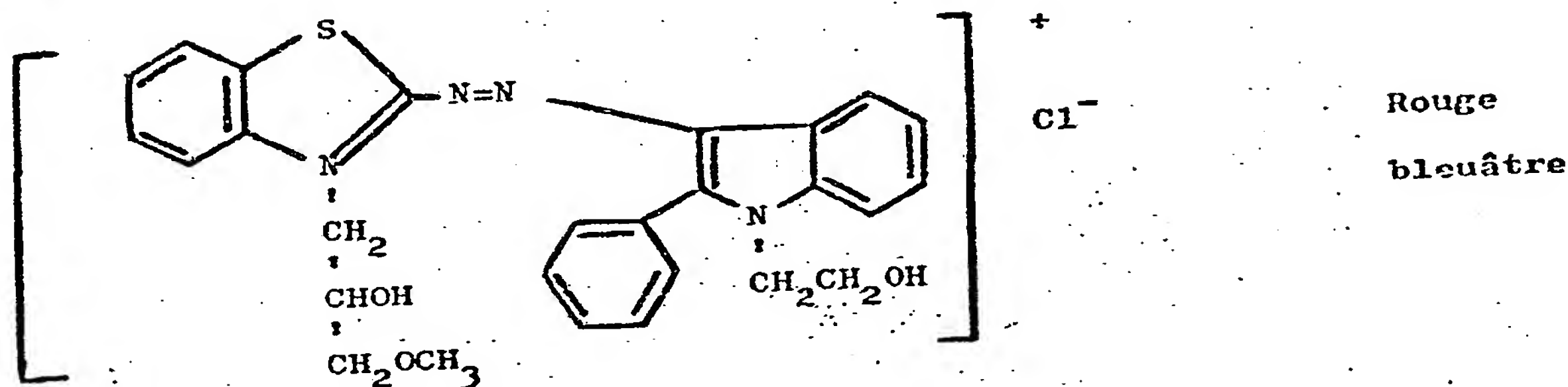
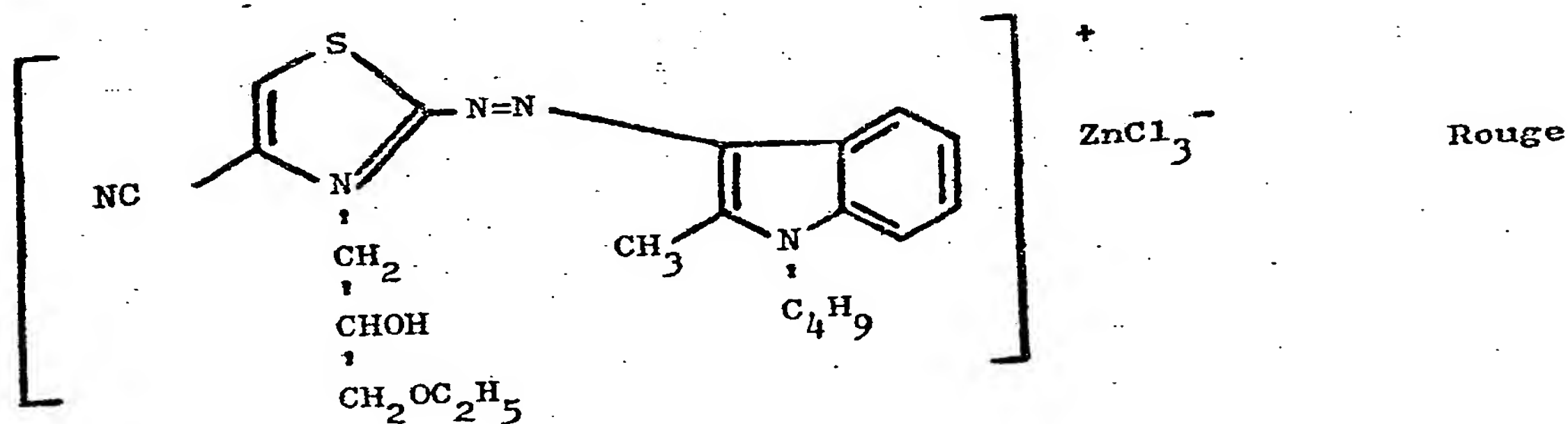
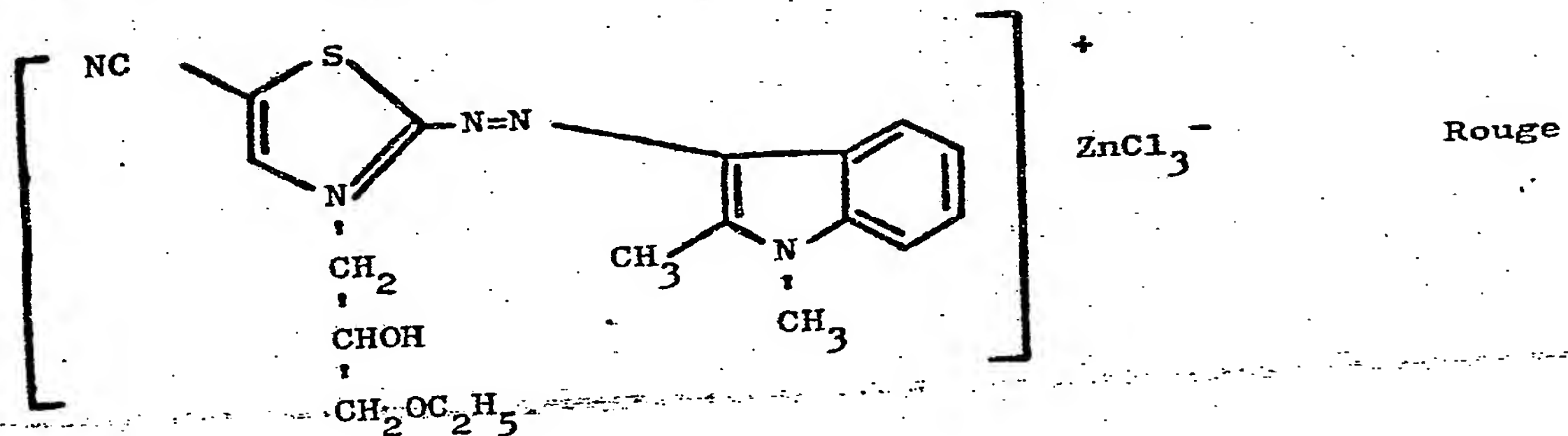
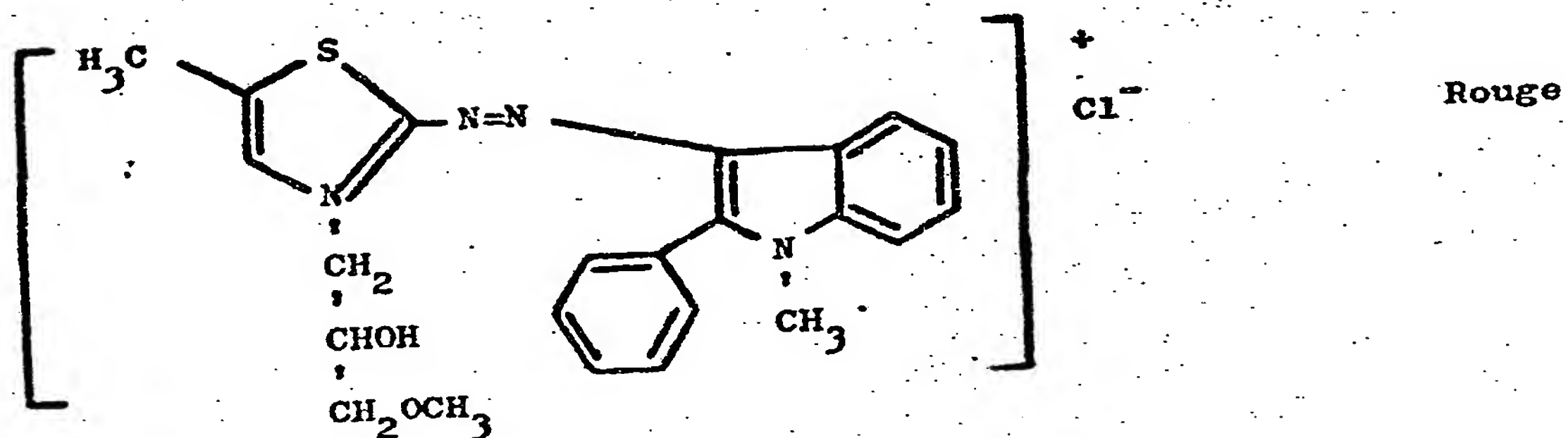
bleuâtre



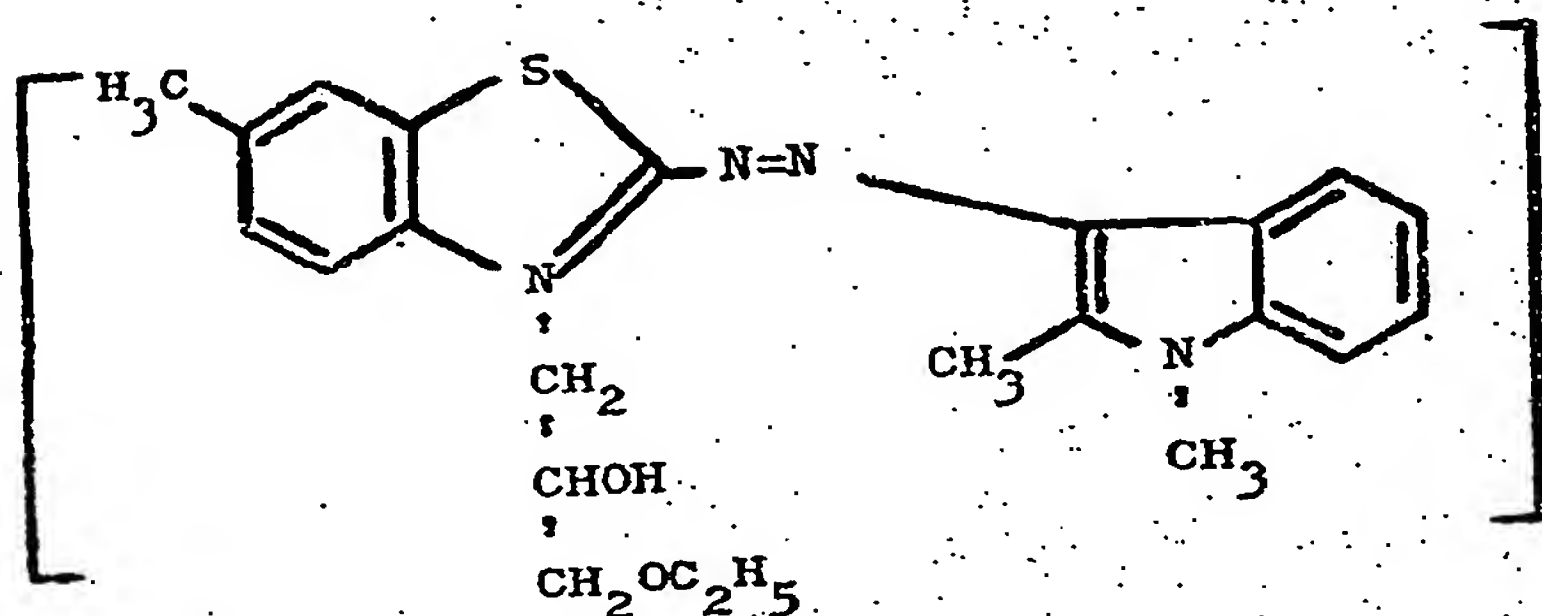
Rouge

bleuâtre

768389A

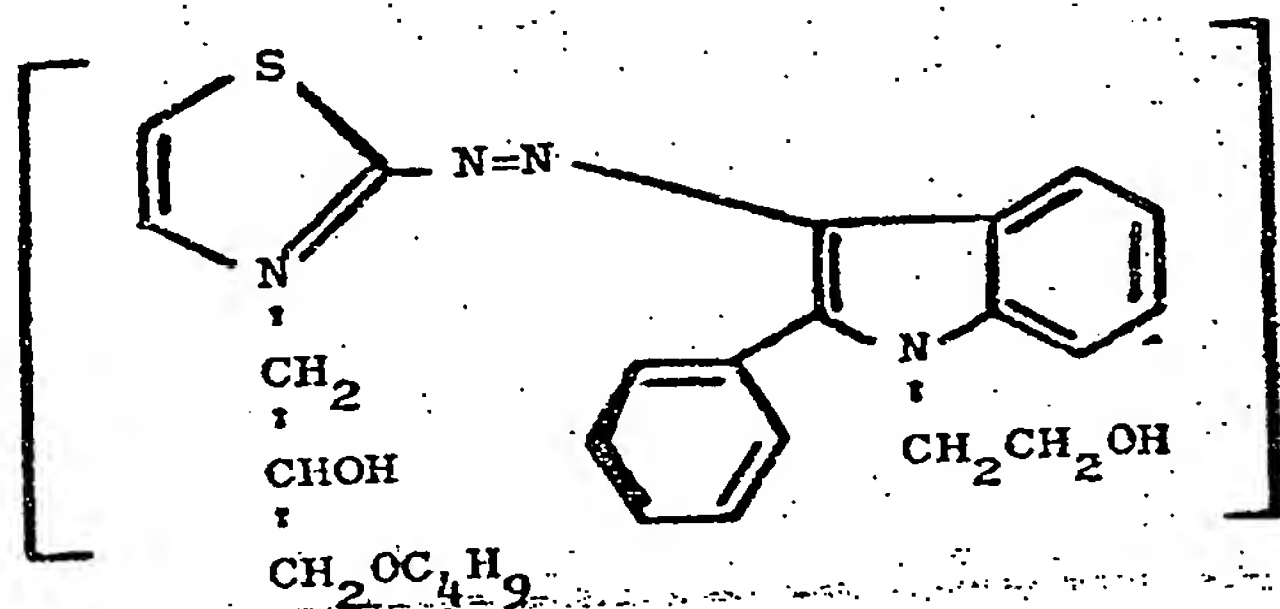


10000



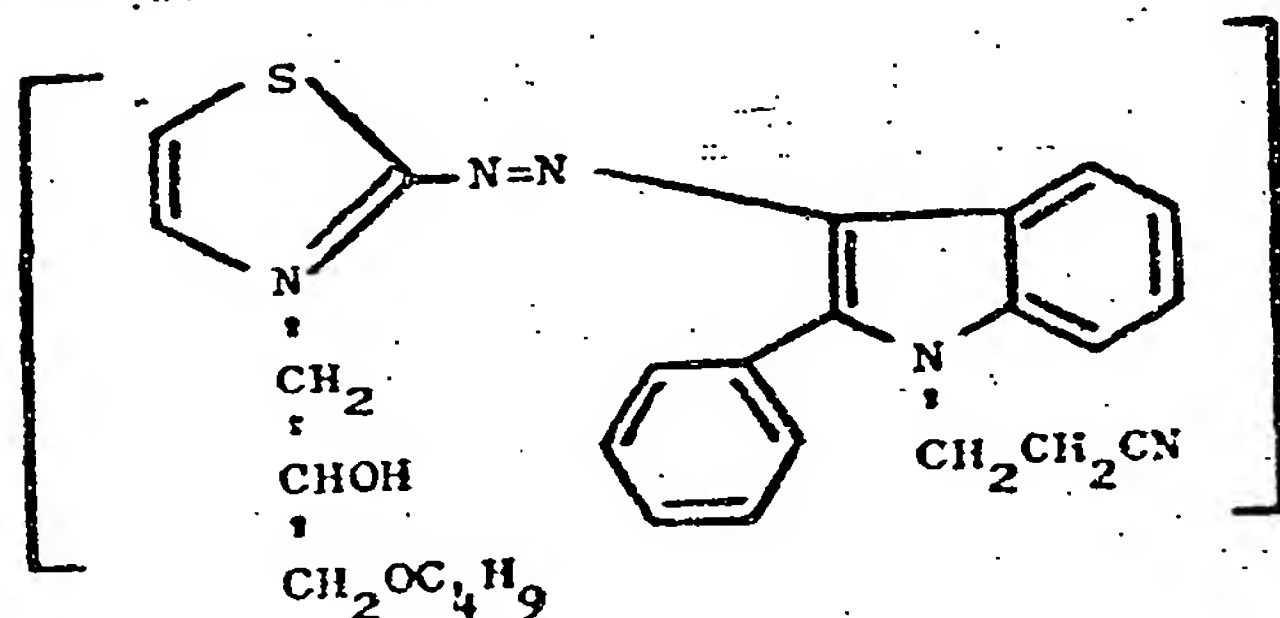
+
Cl⁻

Rouge
bleuâtre



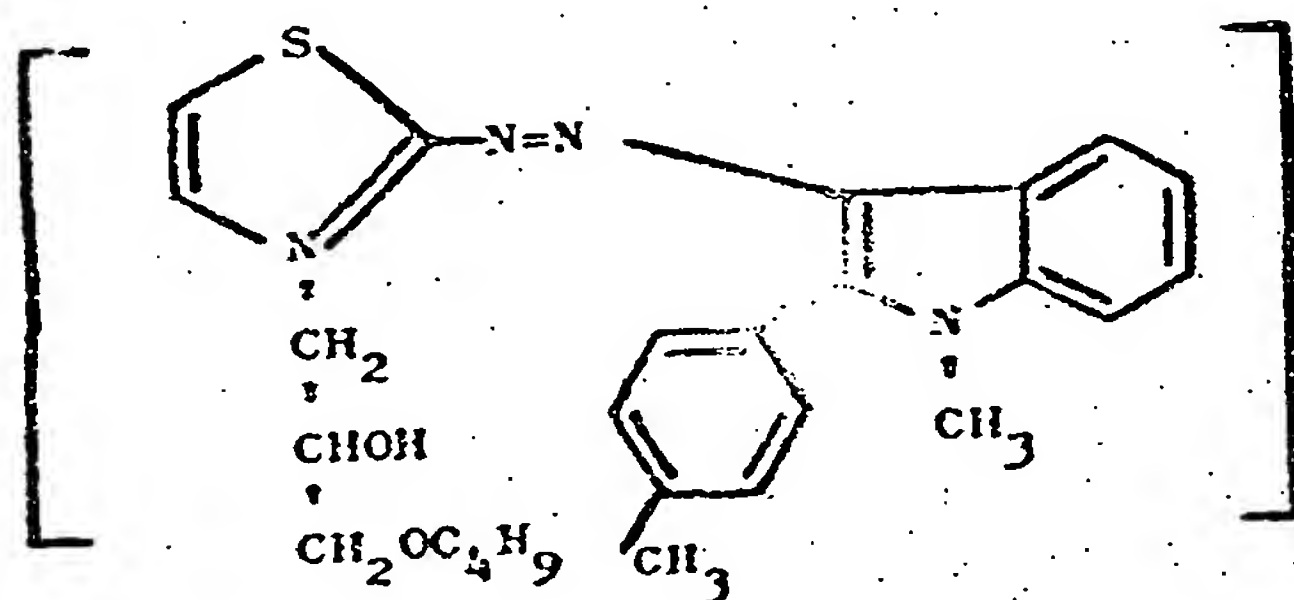
+
ZnCl₃⁻

Rouge



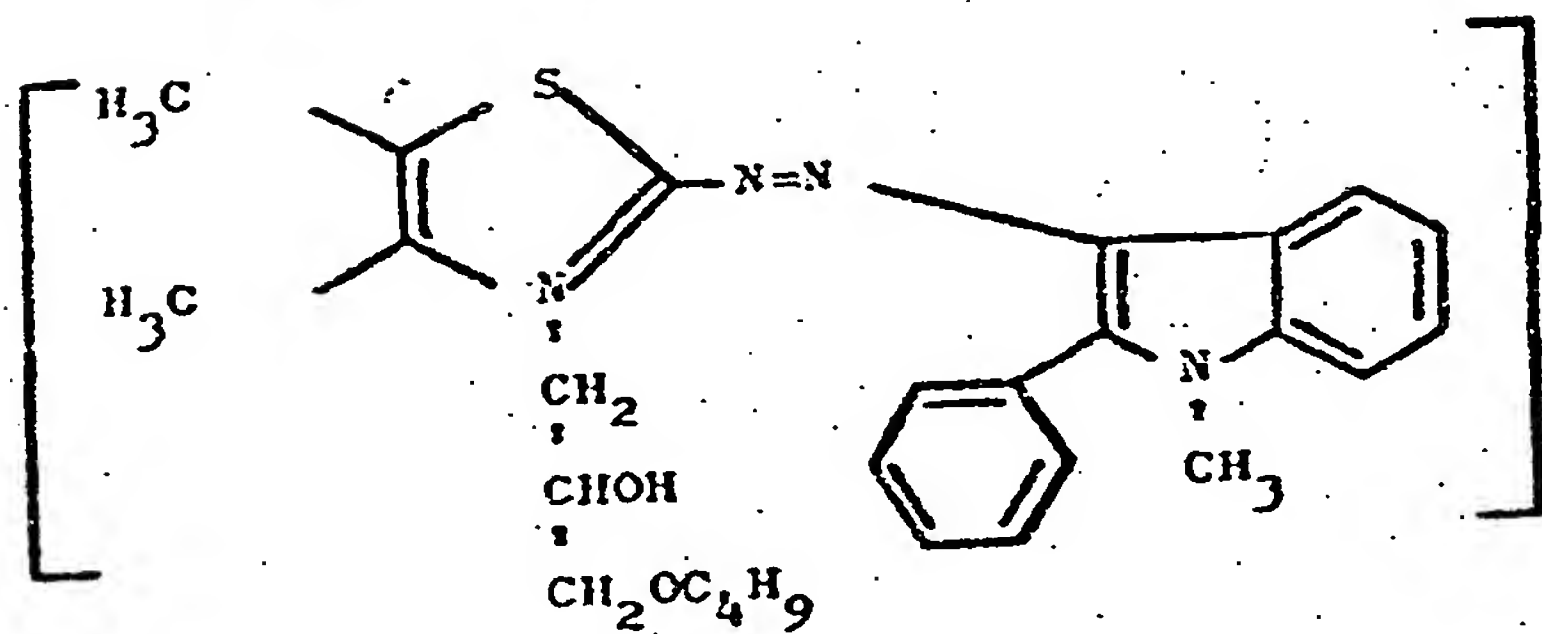
+
ZnCl₃⁻

Rouge
bleuâtre



+
Cl⁻

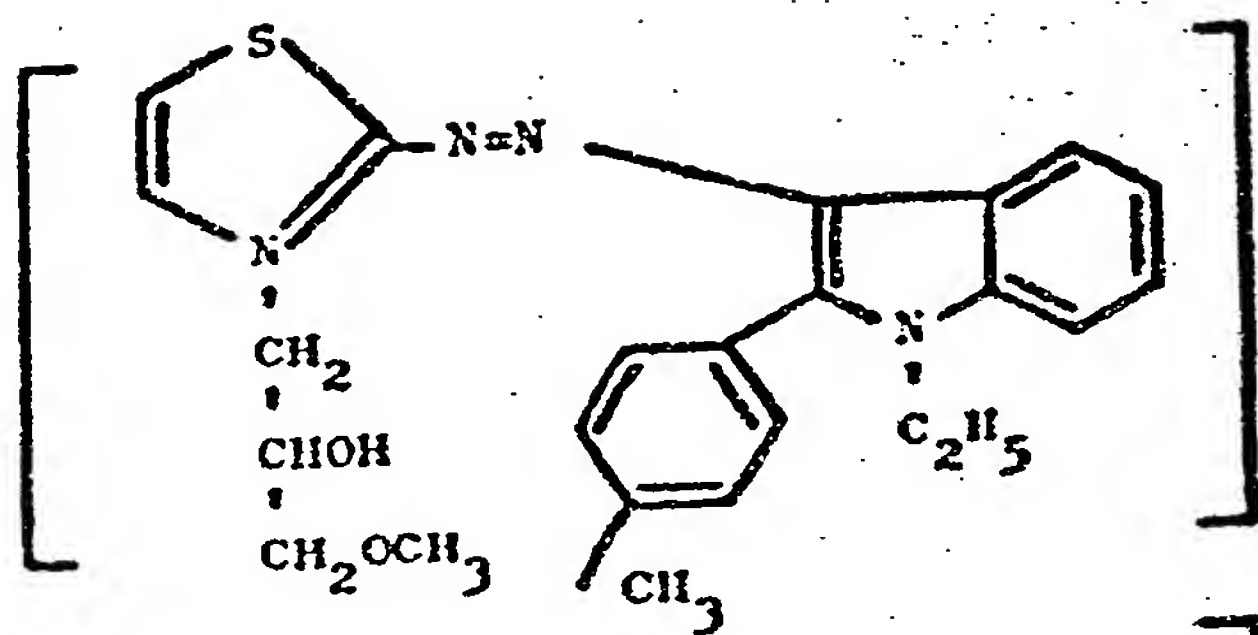
Rouge



+
Cl⁻

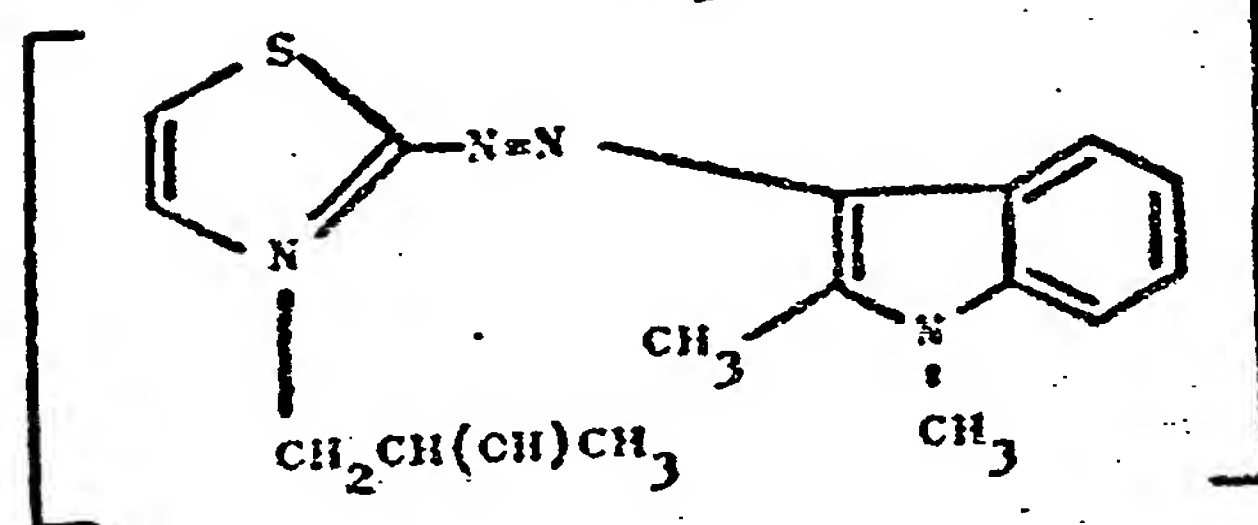
Rouge
bleuâtre

768389A



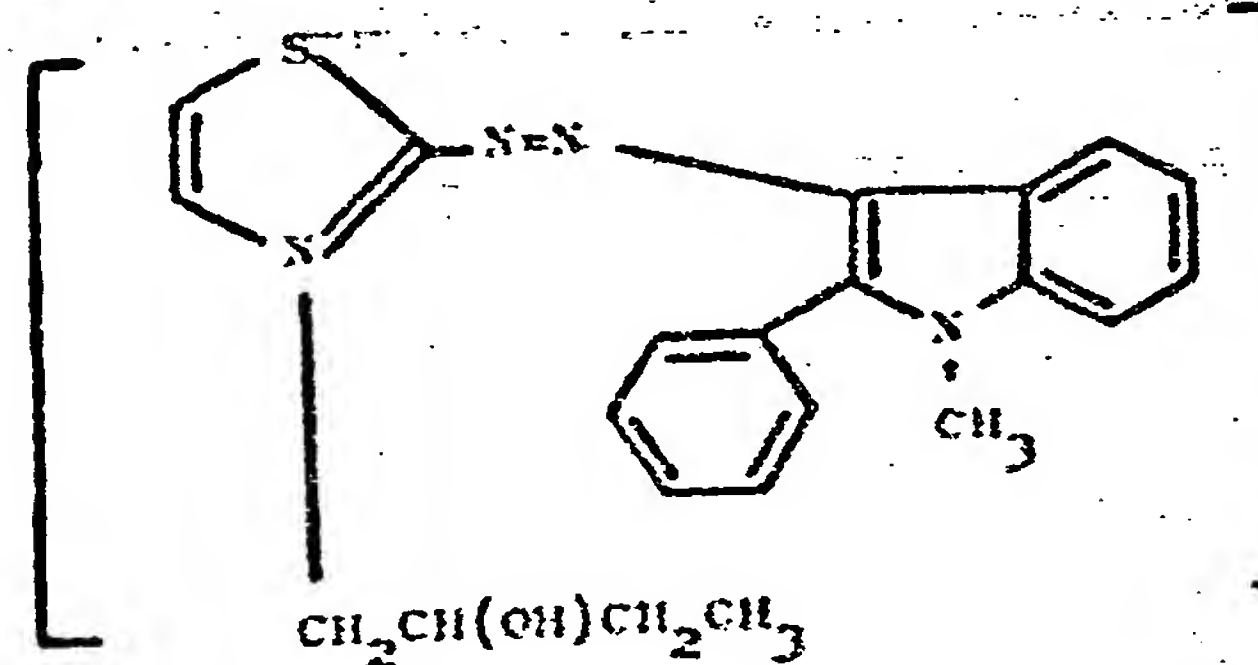
$ZnCl_2$

Rouge



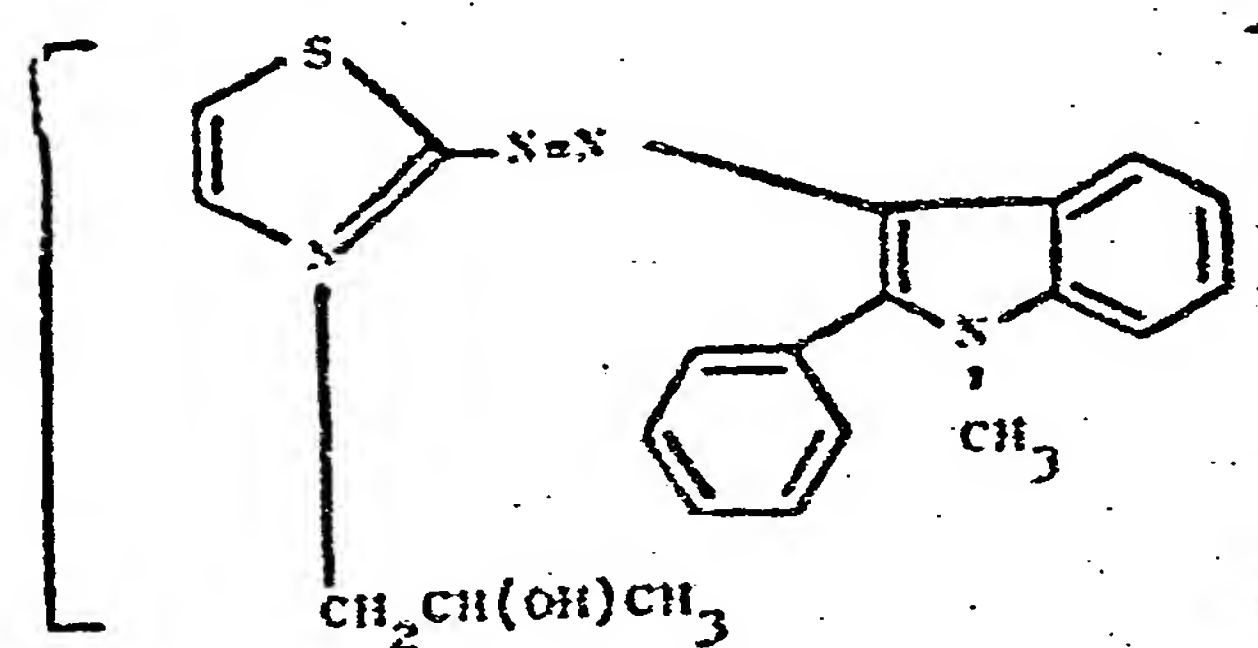
Cl^-

Rouge
jaunâtre



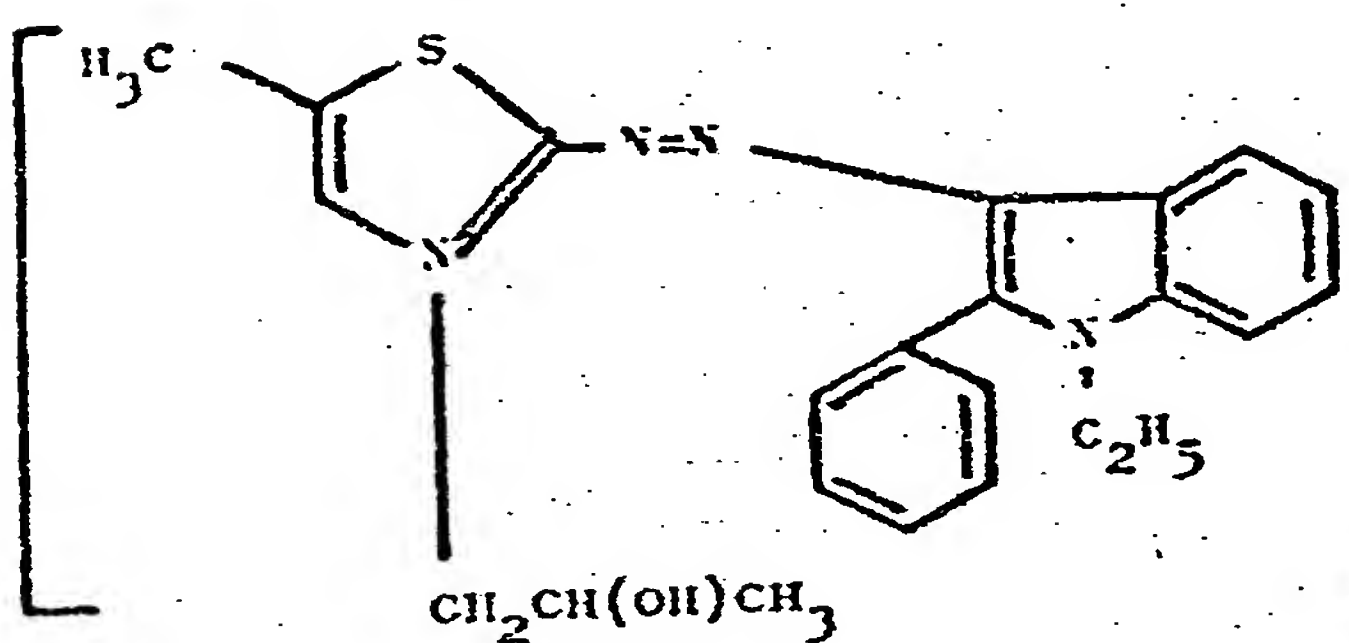
Cl^-

Rouge
bleuâtre



Cl^-

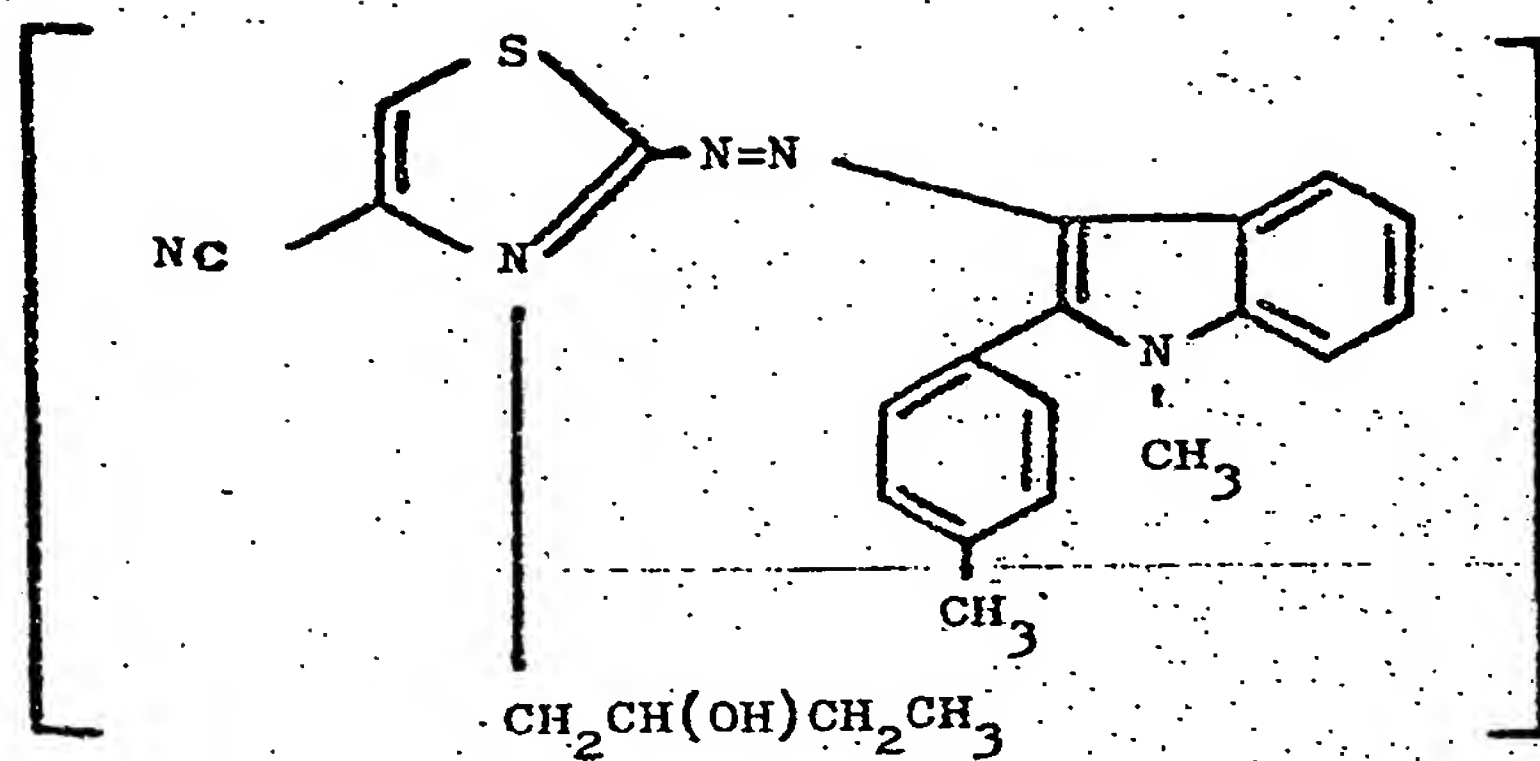
Rouge
bleuâtre



Cl^-

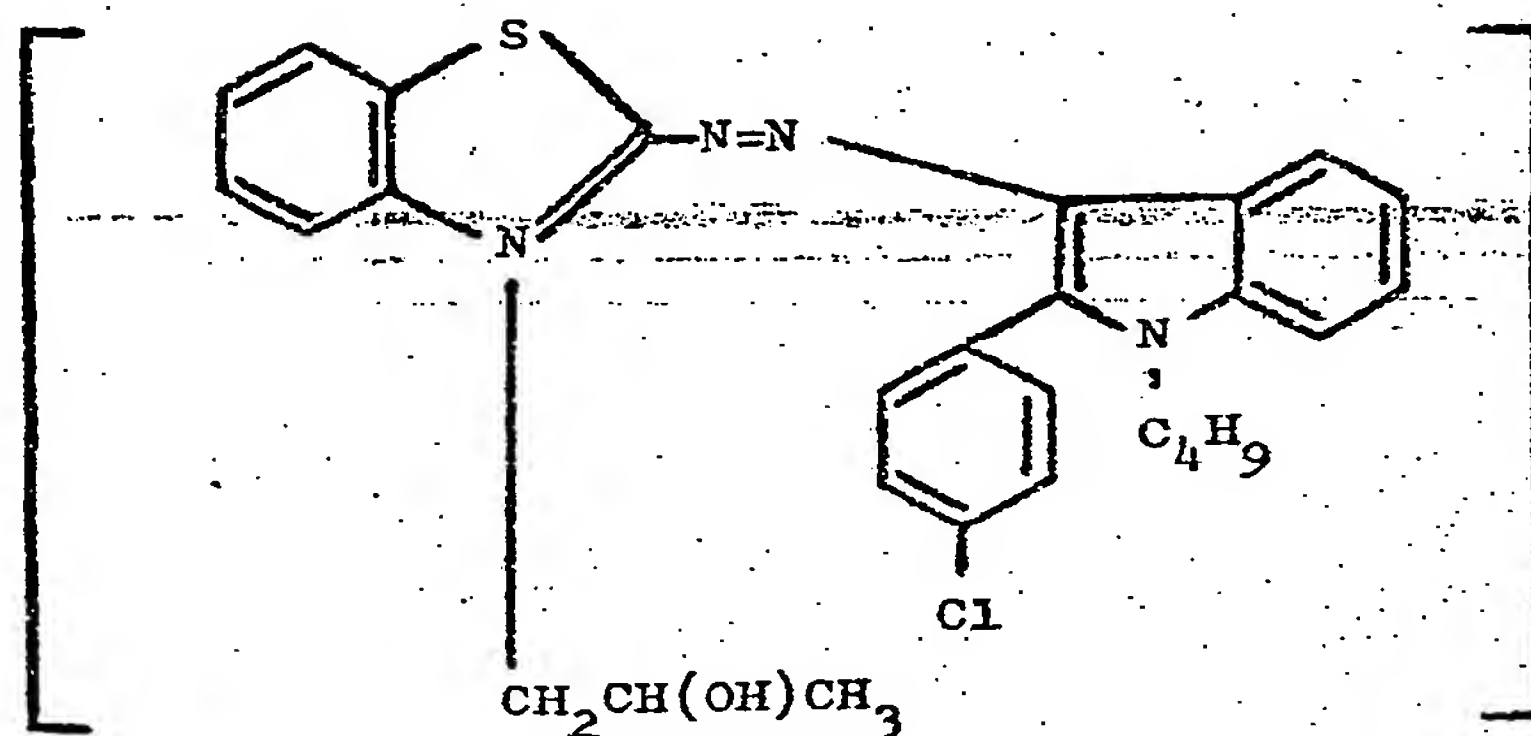
Rouge

768389



ZnCl₂

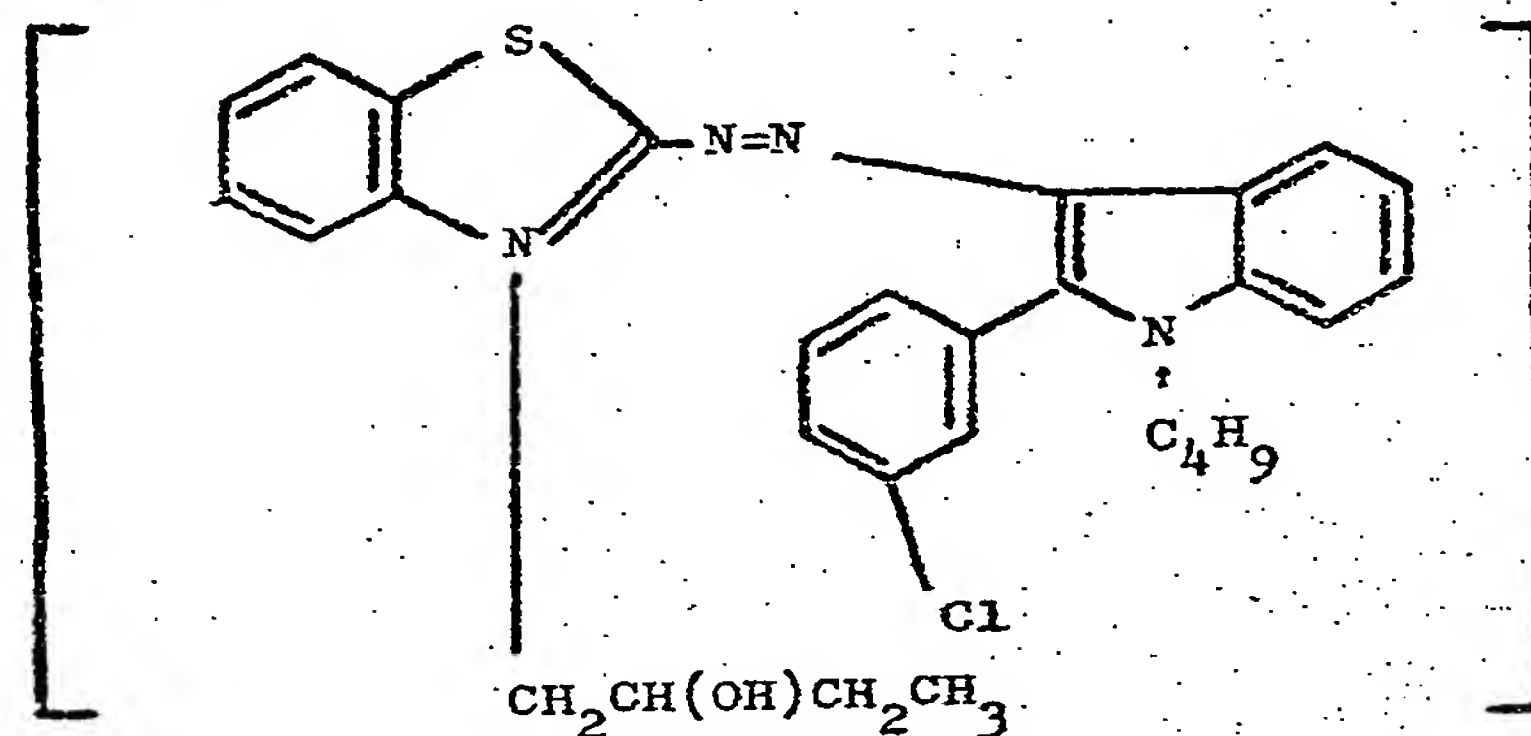
Rouge



Cl⁻

Rouge

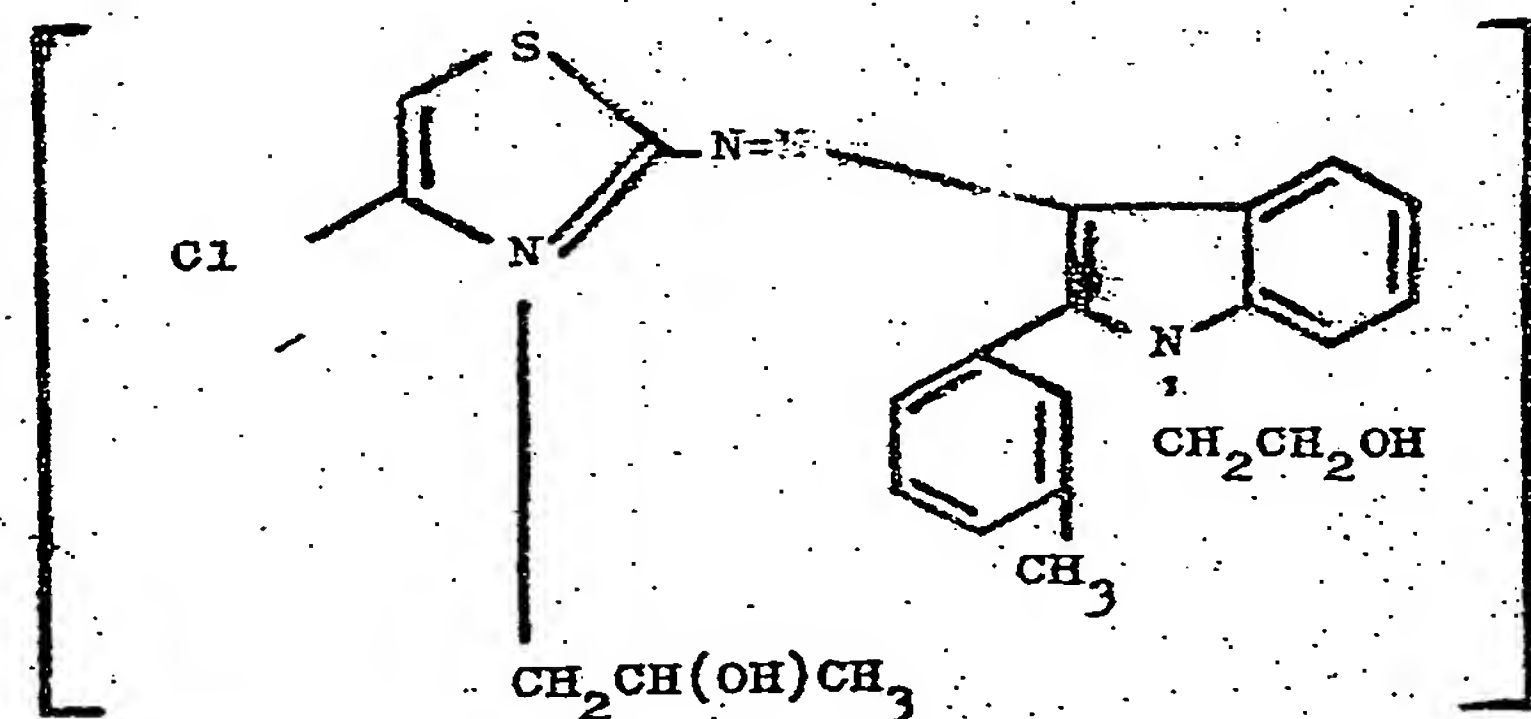
bleuâtre



Cl⁻

Rouge

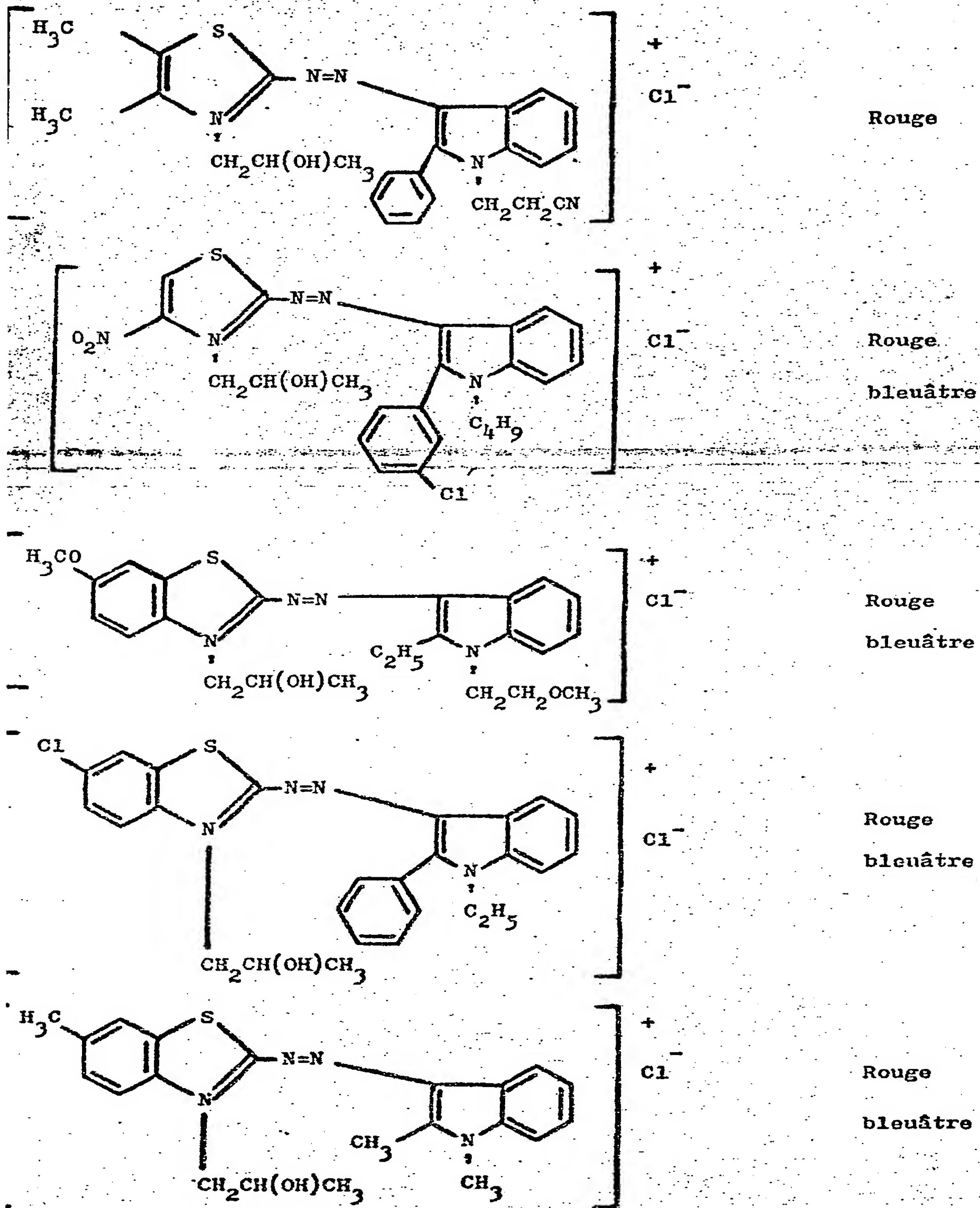
bleuâtre



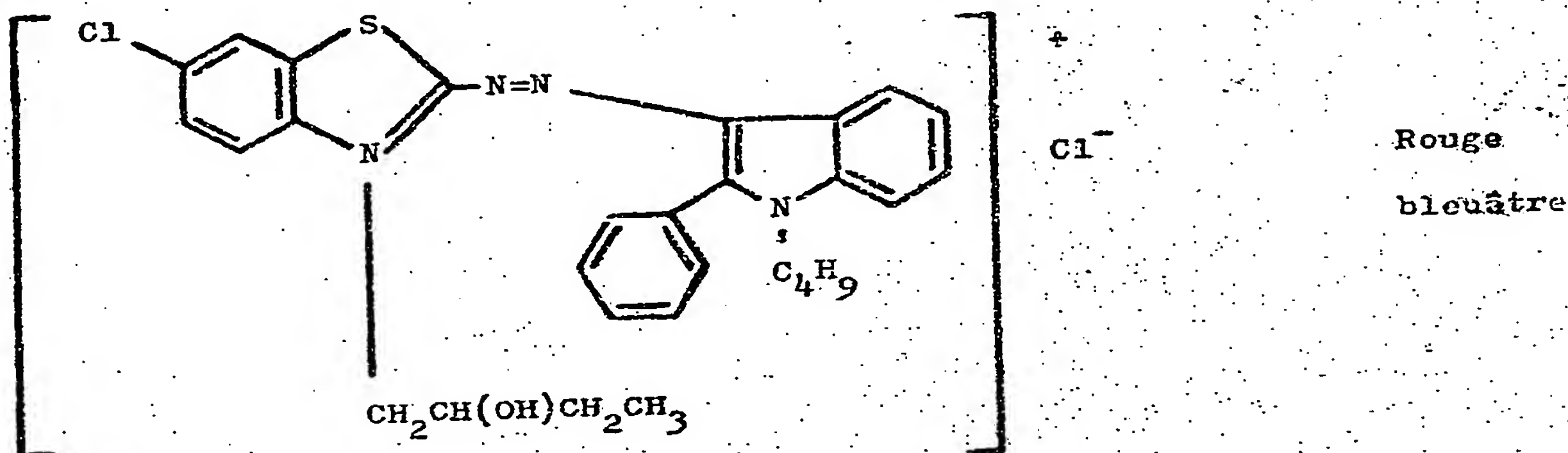
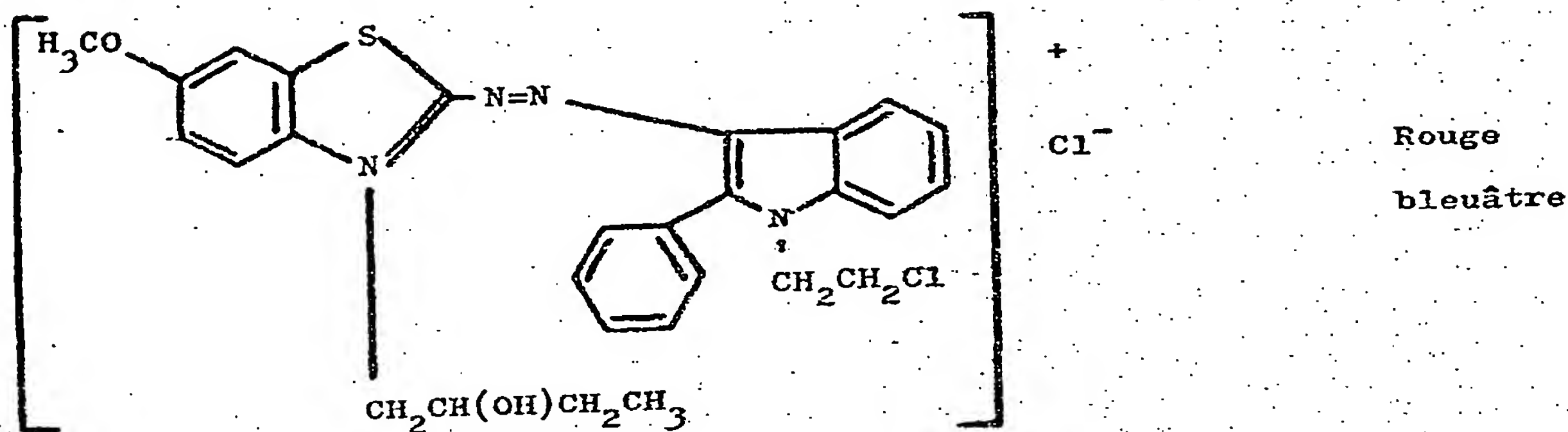
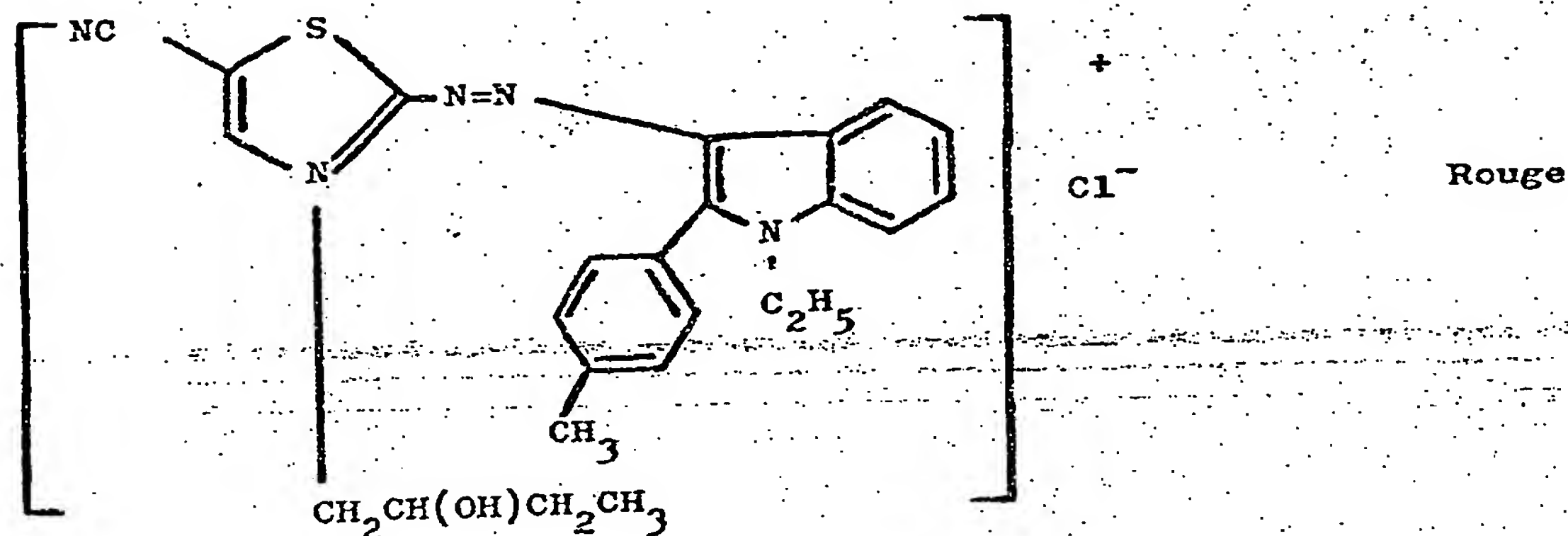
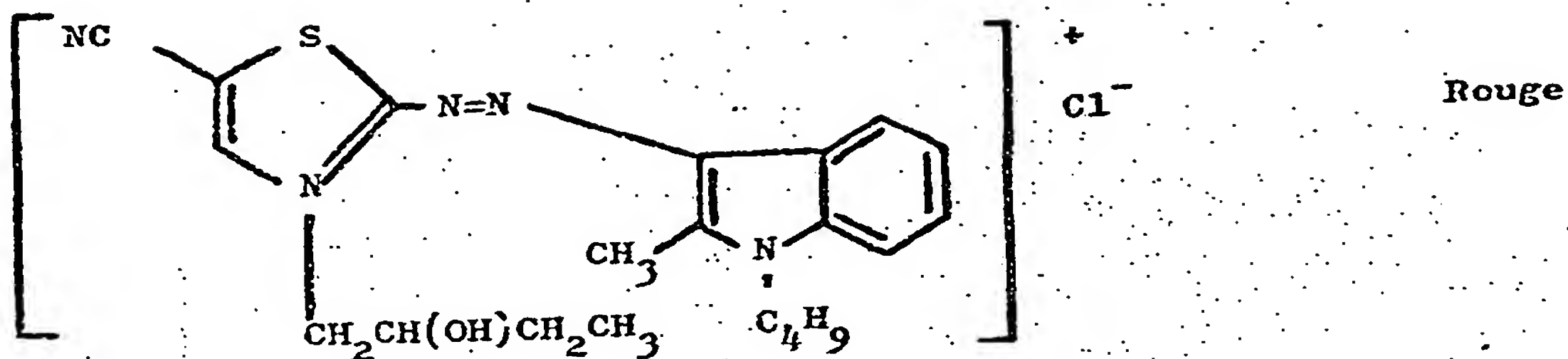
Cl⁻

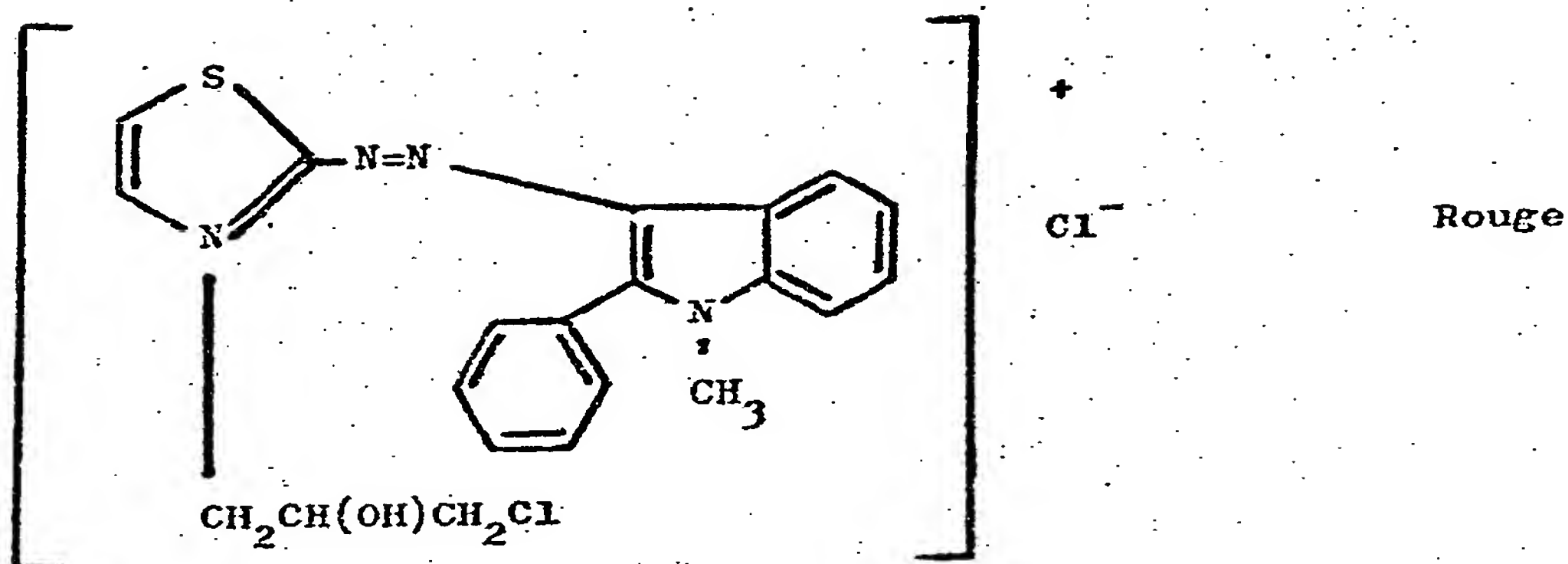
Rouge

768389



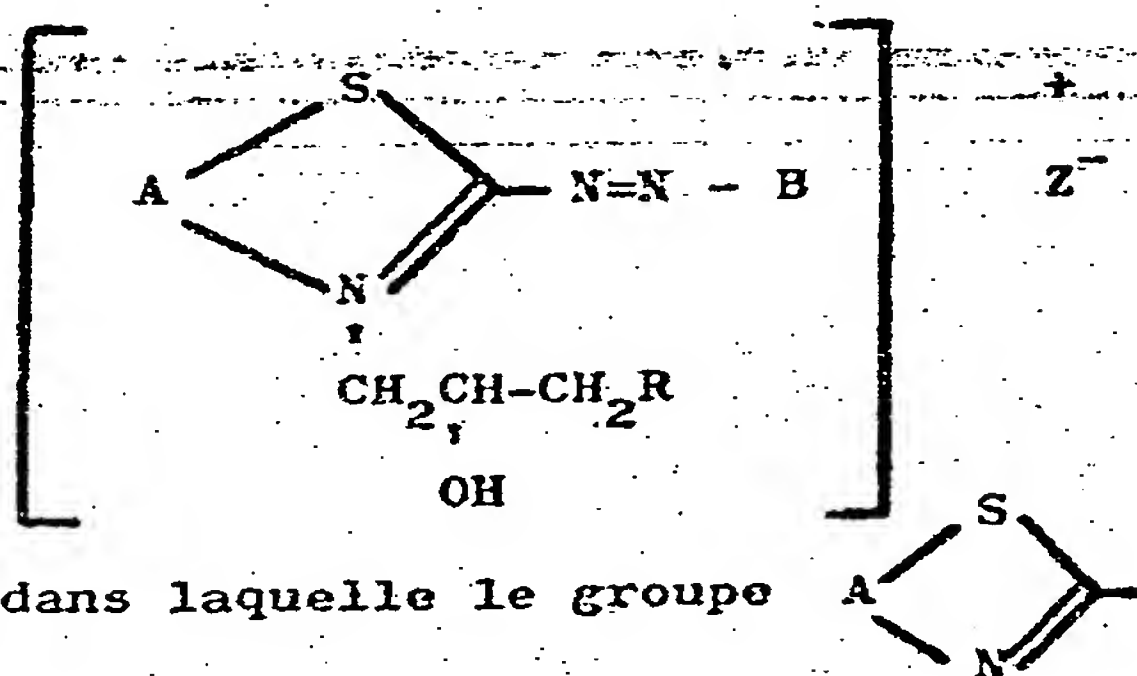
768389



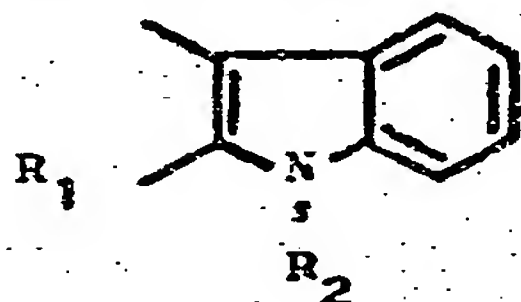


REVENDICATIONS

1. Composé de formule :



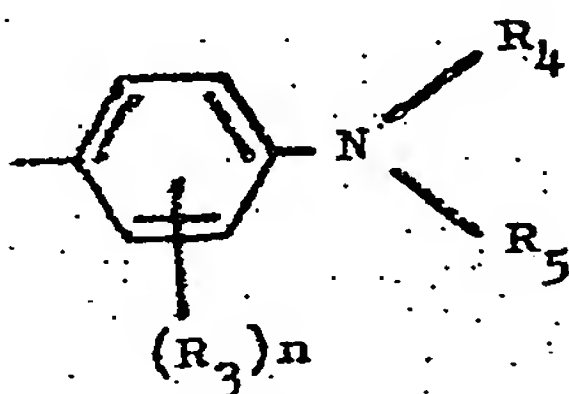
représente un noyau thiazole non substitué ou substitué en position 4 et/ou 5 ou encore un noyau benzothiazole non substitué ou substitué en position 6, B représente un groupe indolye répondant à la formule :



dans laquelle R₁ représente un groupe alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone, un groupe aralcoyle ou un groupe aryle, ledit groupe aryle pouvant comporter un groupe alcoyle de 1 à 2 atomes de carbone, un groupe alcoxy de 1 à 2 atomes de carbone, un atome d'halogène, un groupe cyano ou nitro, R₂ représente un atome d'hydrogène, un groupe alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone, un groupe alcoxylcoyle, un groupe acyloxylcoyle, un groupe haloalcoyle, un groupe cyanoalcoyle, un groupe carbamoylalcoyle ou un groupe

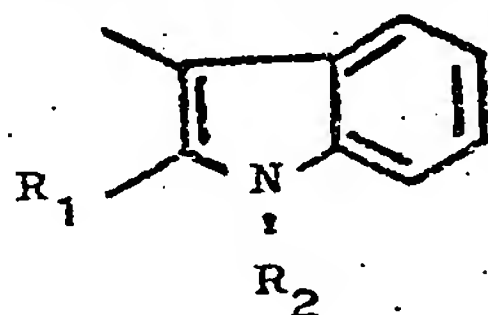
75000

anilino répondant à la formule



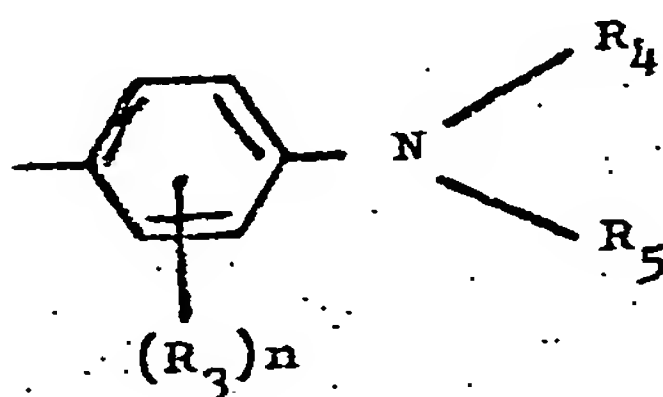
dans laquelle R_3 représente un atome d'hydrogène, un groupe alcoyle de 1 à 2 atomes de carbone, un groupe alcoxy de 1 à 2 atomes de carbone, un atome d'halogène, un groupe cyano ou nitro, R_4 et R_5 représentent chacun un groupe alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone, un groupe alcoxyalcoyle, un groupe acyloxyalcoyle, un groupe cycloalcoyle, un groupe aralcoyle ou un groupe aryle, le-dit groupe aryle pouvant comporter un groupe alcoyle de 1 à 2 atomes de carbone, un groupe alcoxy de 1 à 2 atomes de carbone, un atome d'halogène, un groupe cyano ou un groupe nitro, tandis que n est un nombre entier de 1 à 2 et, lorsque B représente le groupe indolye, R représente un atome d'hydrogène, un groupe méthyle, halométhyle ou alcoxy de 1 à 4 atomes de carbone ou, lorsque B représente le groupe anilino, R représente un groupe alcoxy de 1 à 4 atomes de carbone et Z^- représente un anion.

2. Composé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que B représente un groupe indolye répondant à la formule :



dans laquelle R_1 et R_2 ont les significations définies à la revendication 1.

3. Composé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que B représente un groupe anilino répondant à la formule :



dans laquelle R_3 , R_4 , R_5 et n ont les significations définies à la revendication 1.

4. Composé suivant la revendication 3, caractérisé en

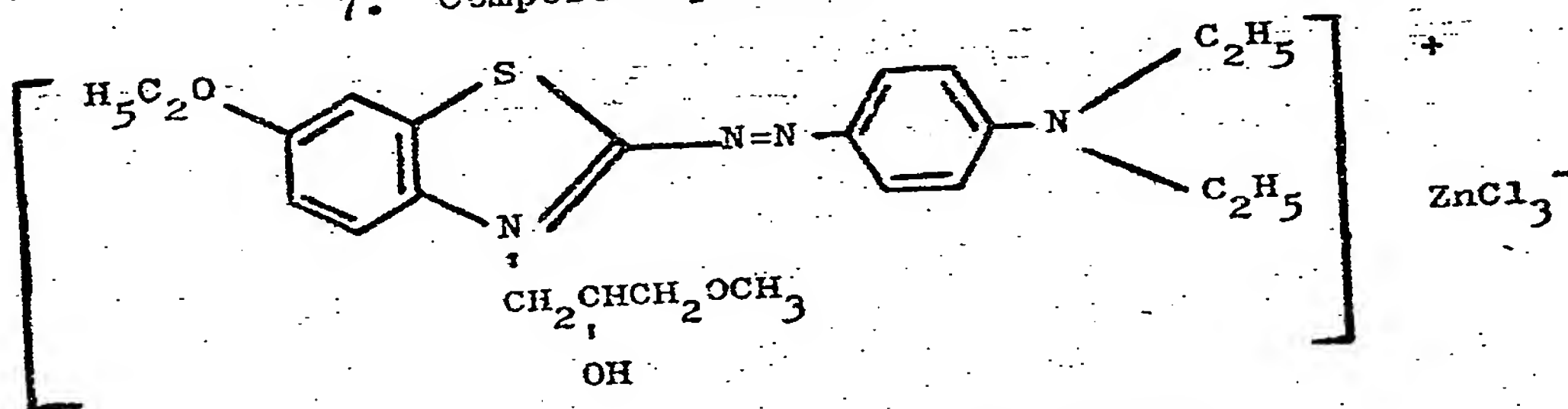
ce que le groupe  représente un groupe benzothiazole-

le non substitué ou substitué en position 6.

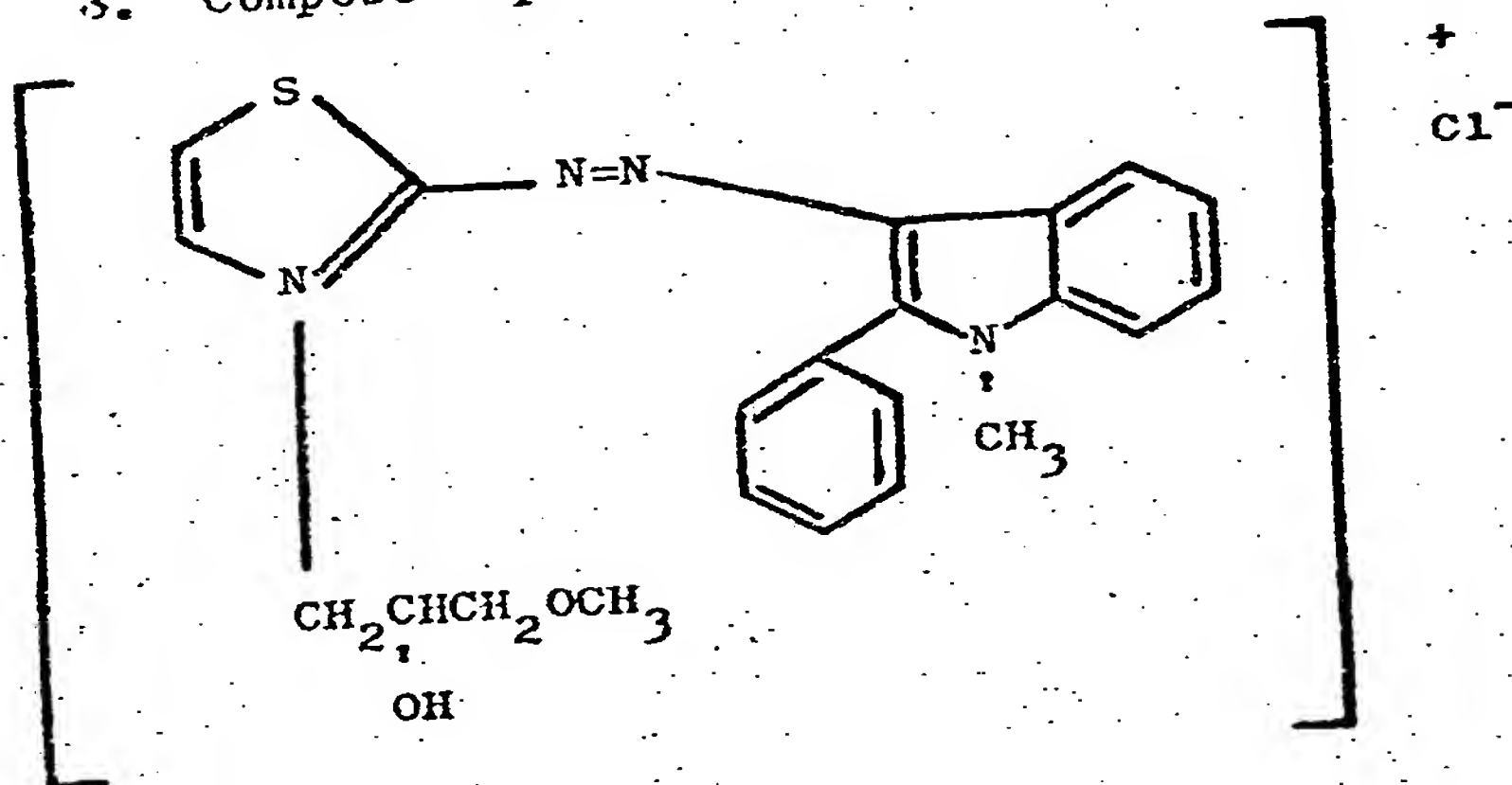
5. Composé suivant la revendication 4, caractérisé en ce que le benzothiazole substitué en position 6 est un 6-alcoxy-benzothiazole.

6. Composé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que R représente un groupe méthoxy, éthoxy ou n-butoxy.

7. Composé répondant à la formule :

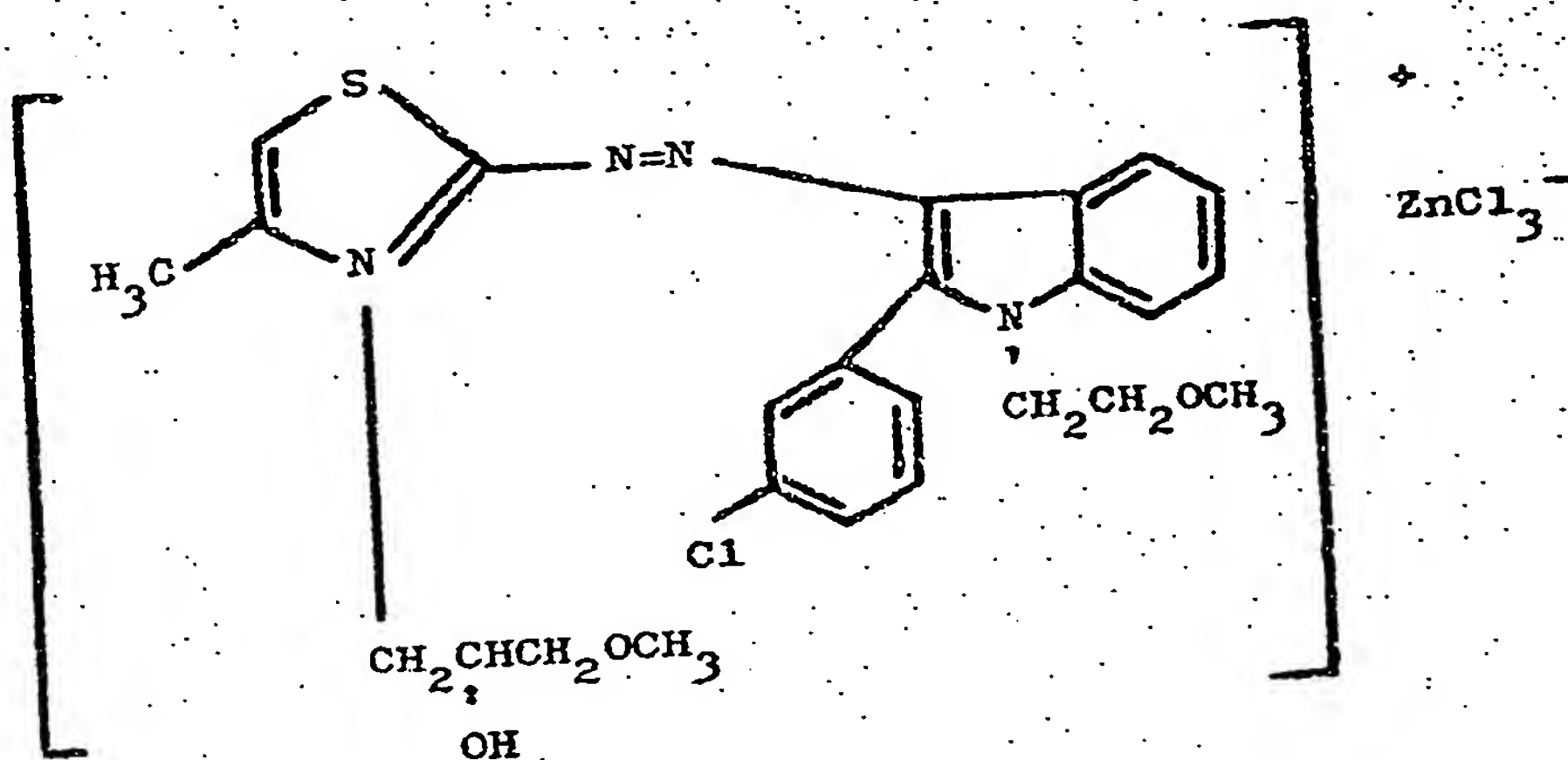


8. Composé répondant à la formule :

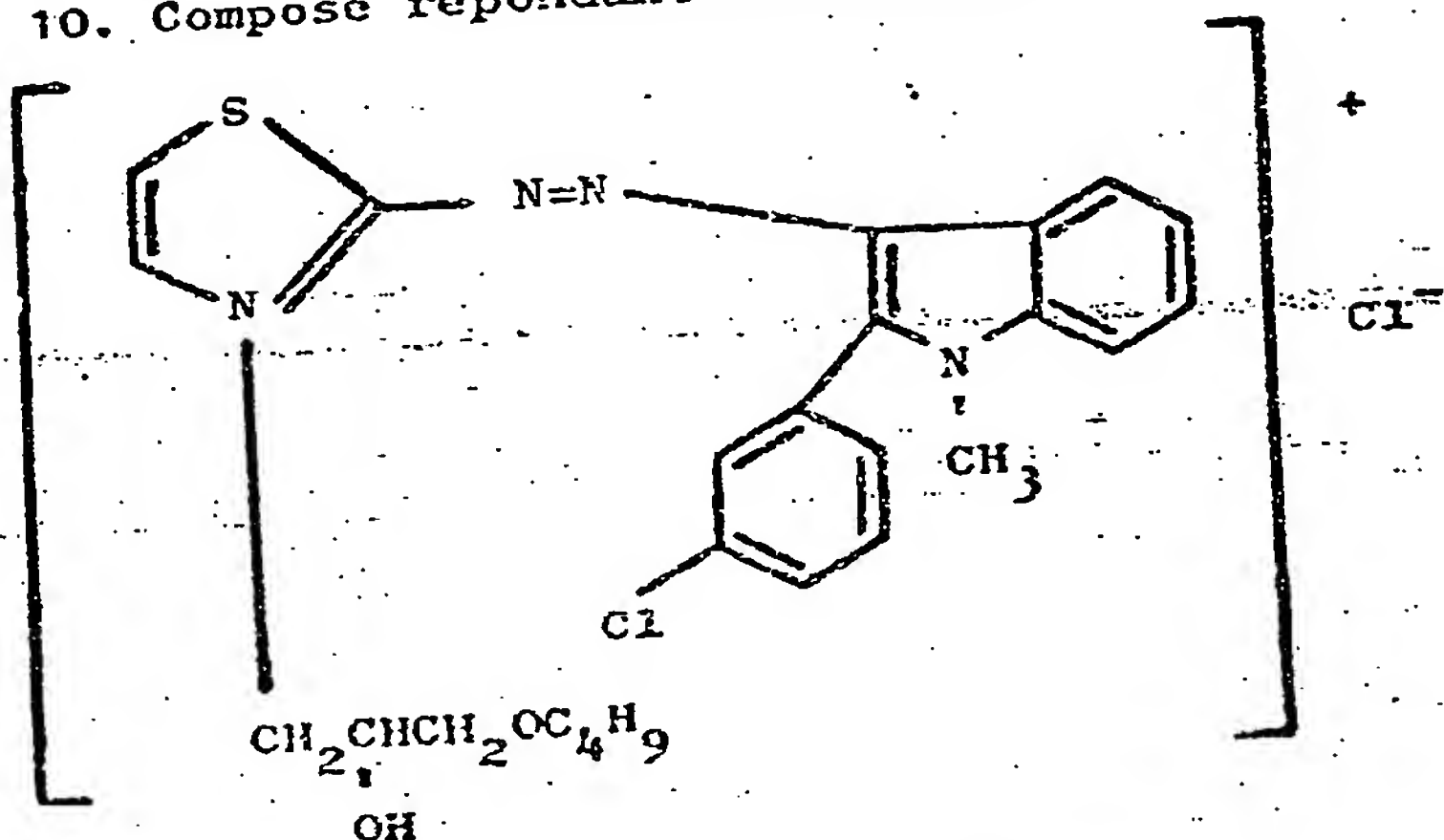


9. Composé répondant à la formule :

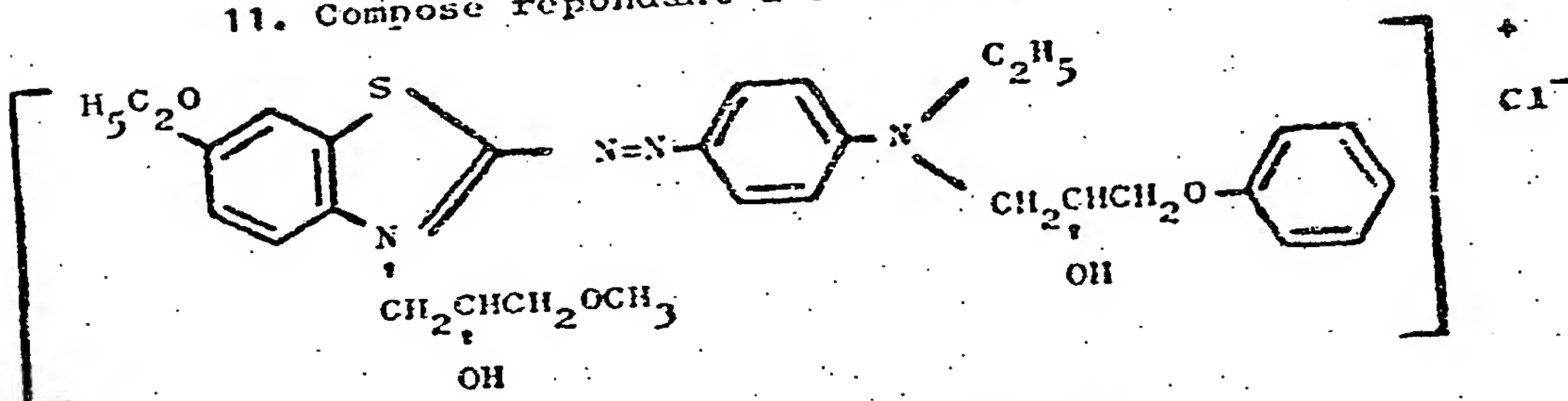
768389A



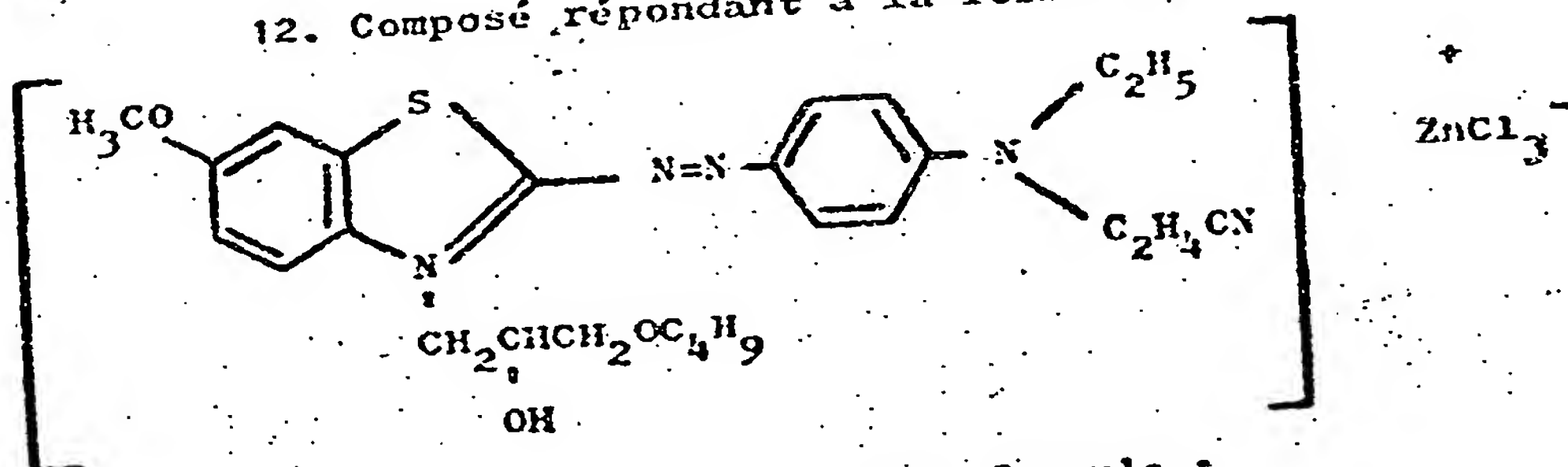
10. Composé répondant à la formule :



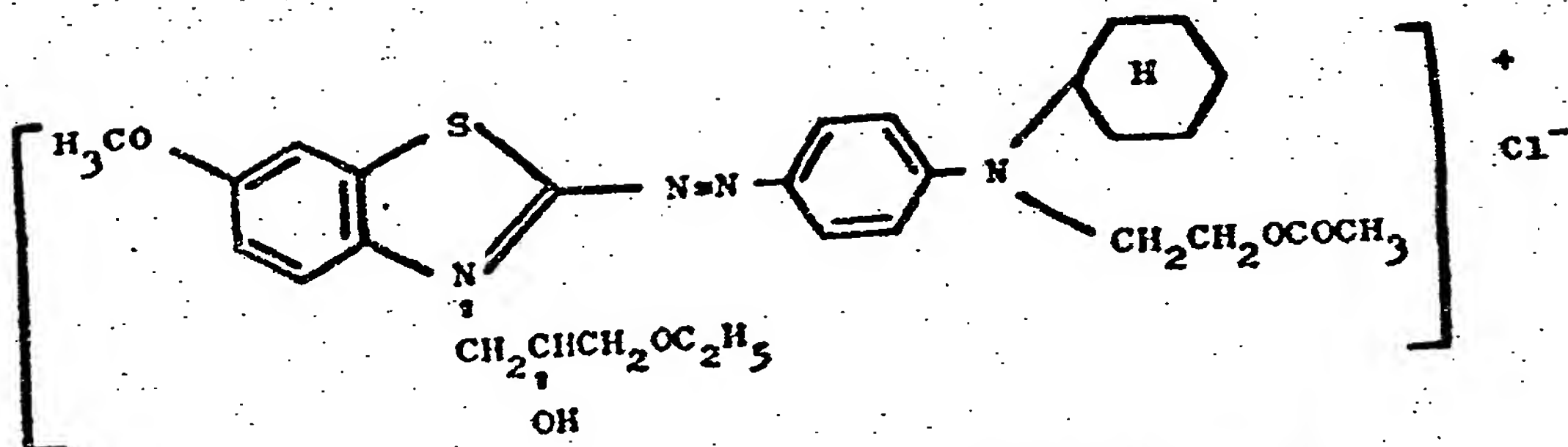
11. Composé répondant à la formule :



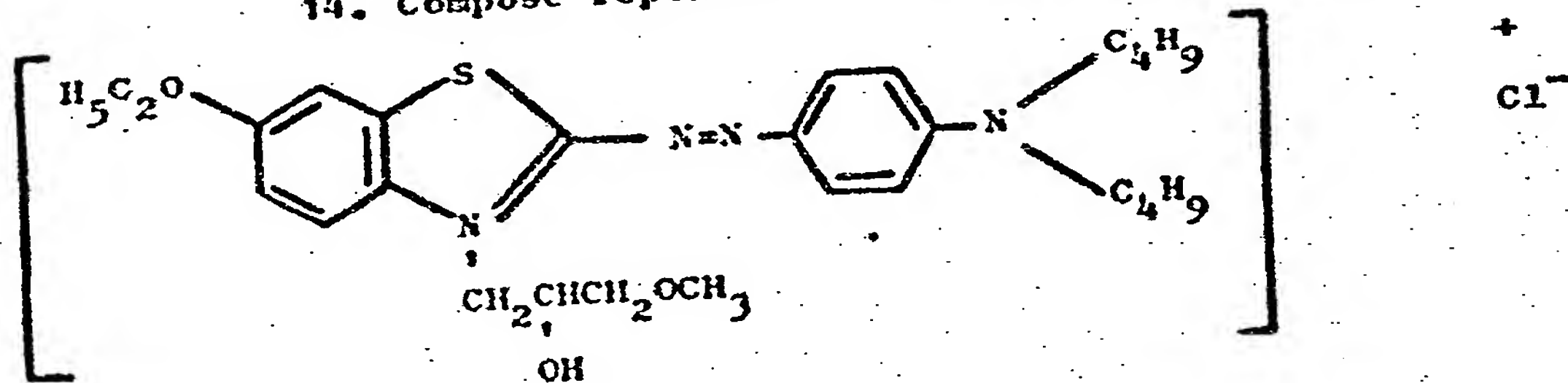
12. Composé répondant à la formule :



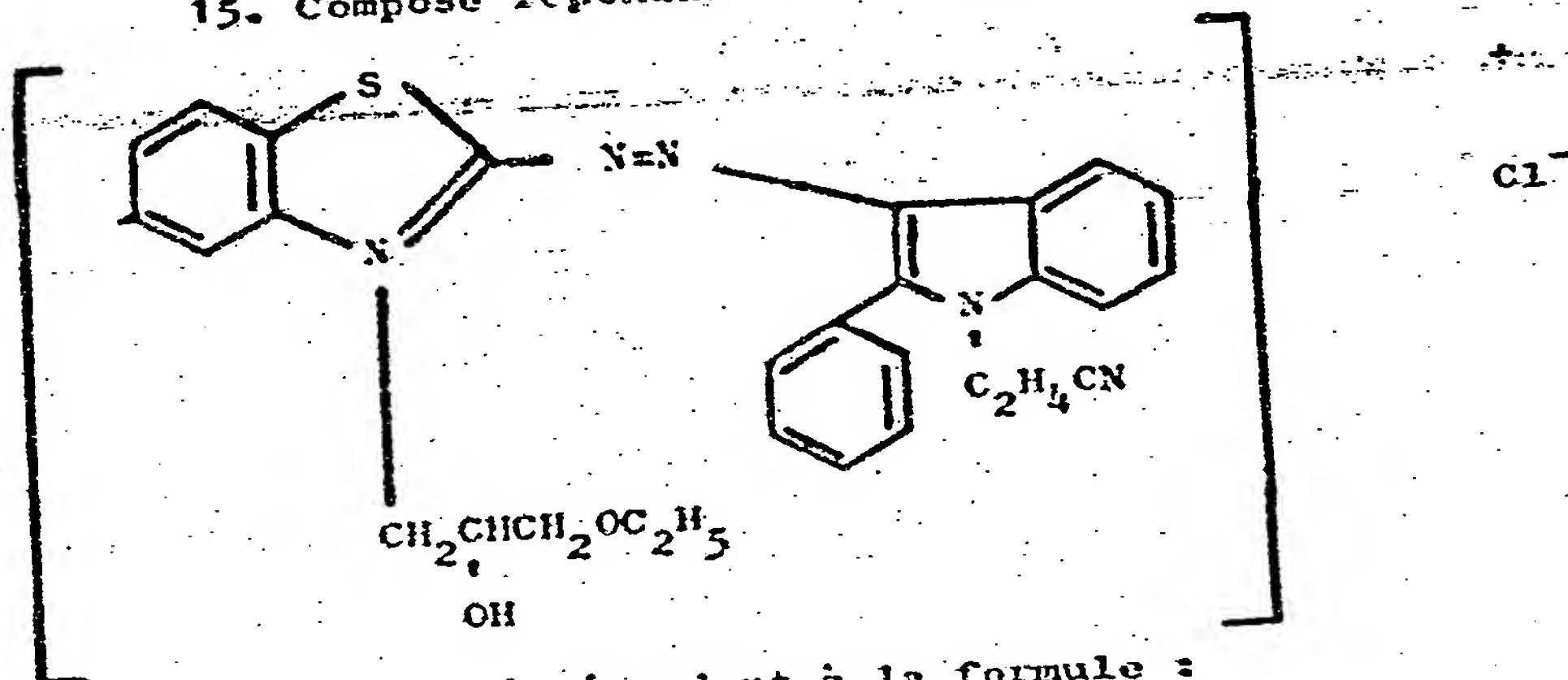
13. Composé répondant à la formule :



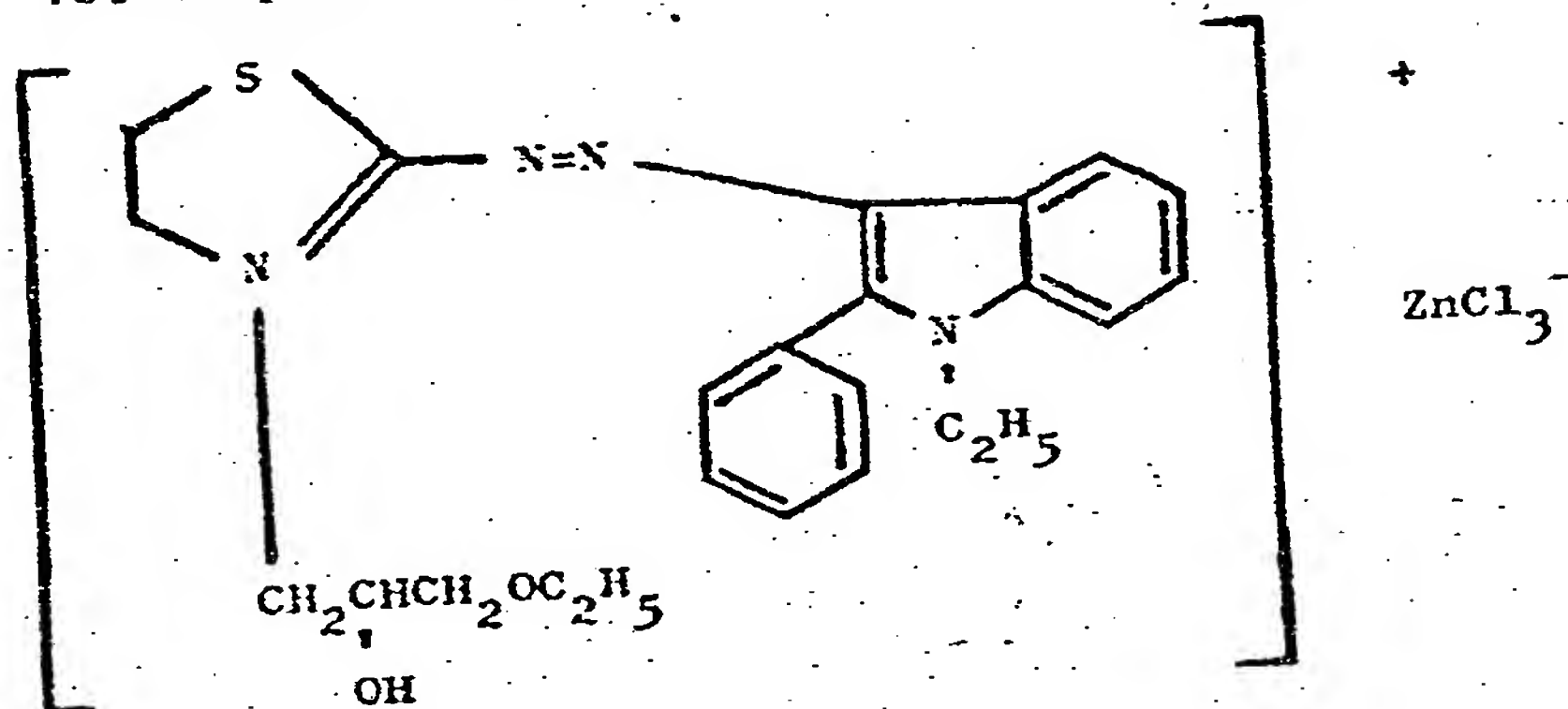
14. Composé répondant à la formule :



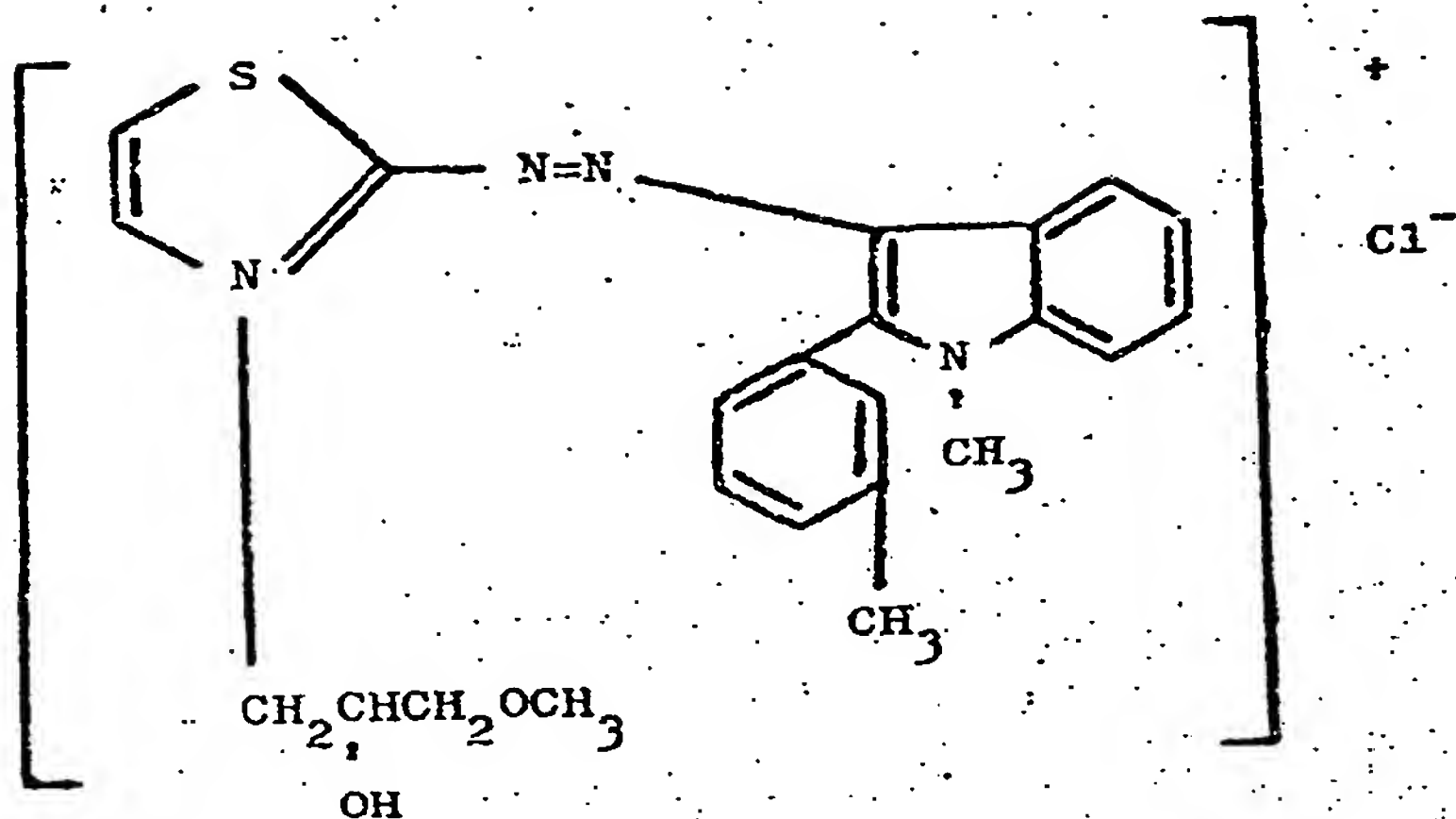
15. Composé répondant à la formule :



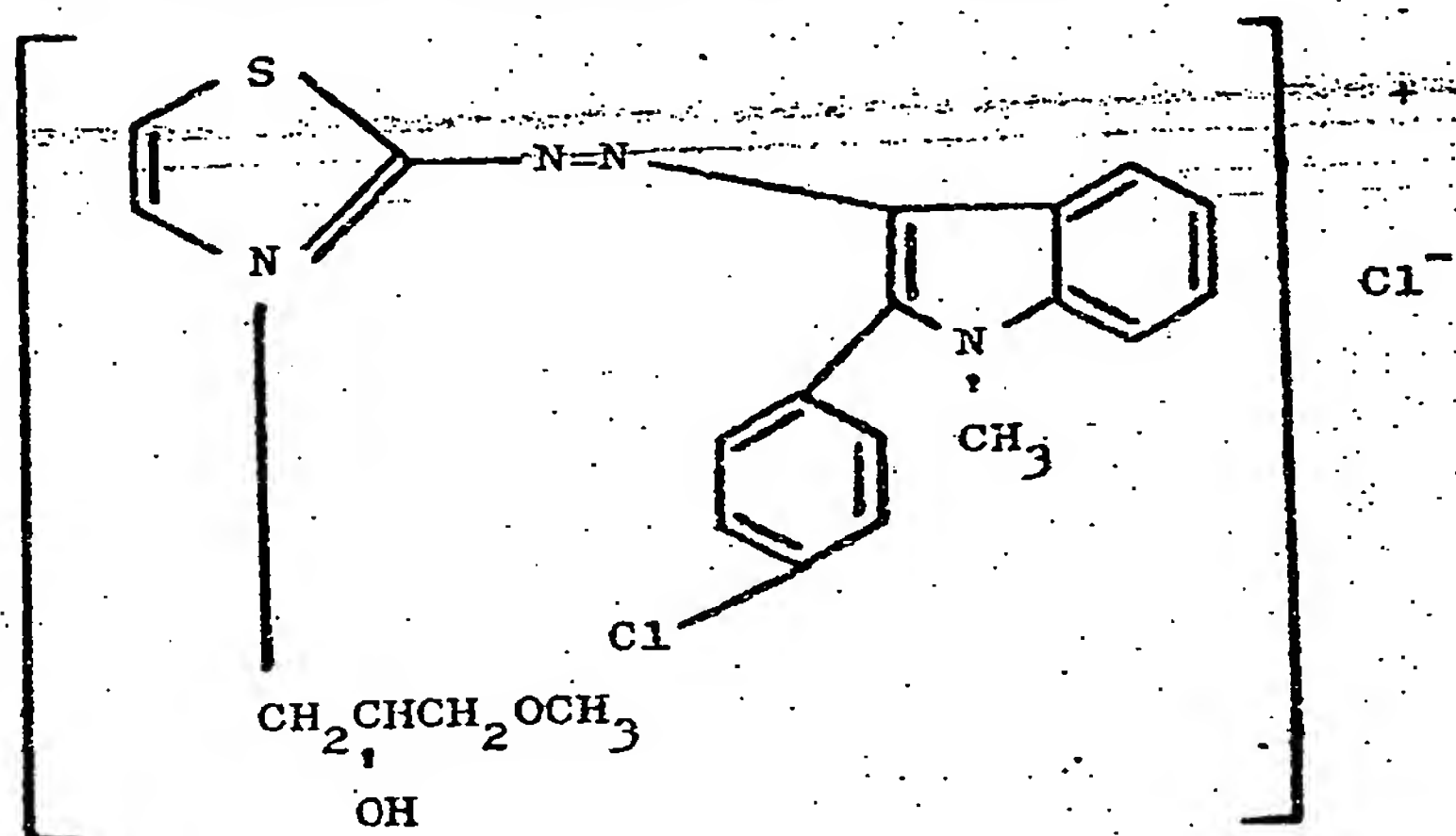
16. Composé répondant à la formule :



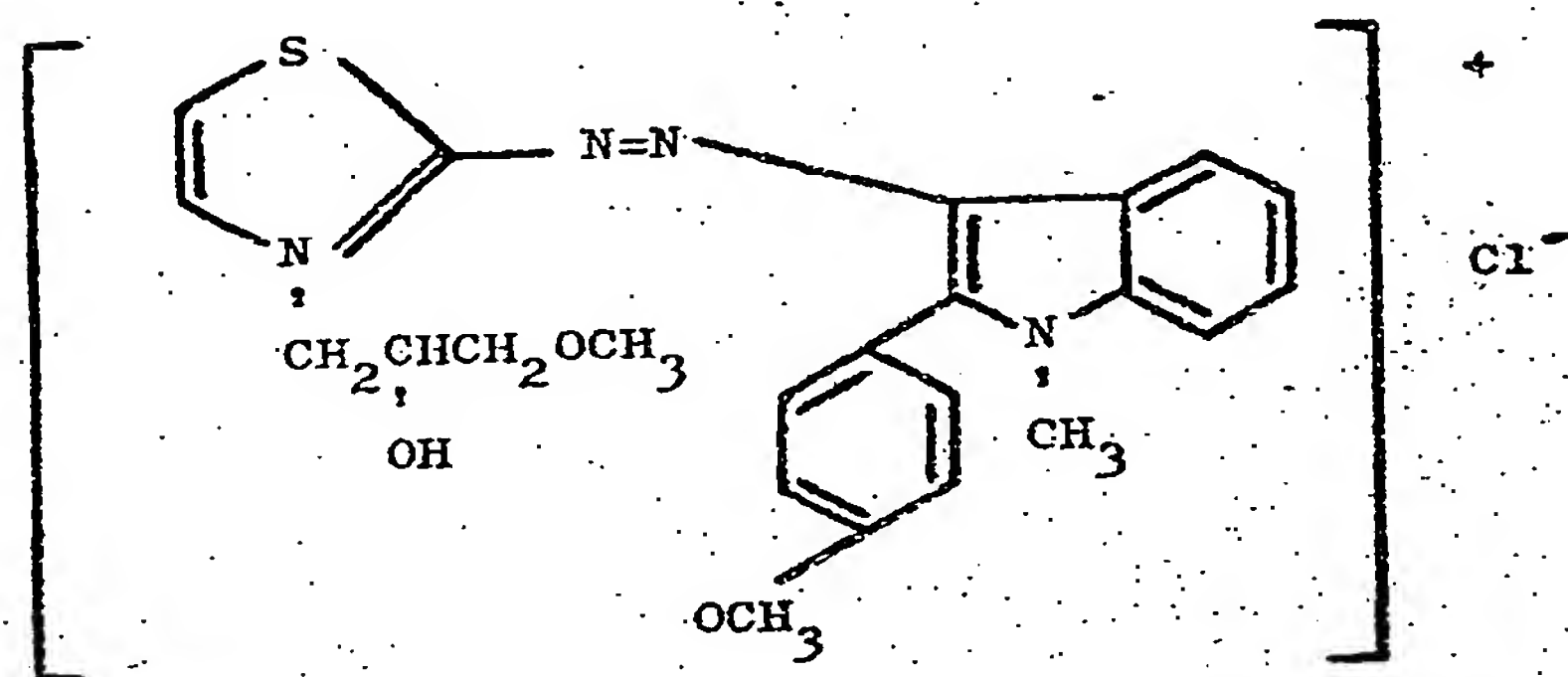
17. Composé répondant à la formule :



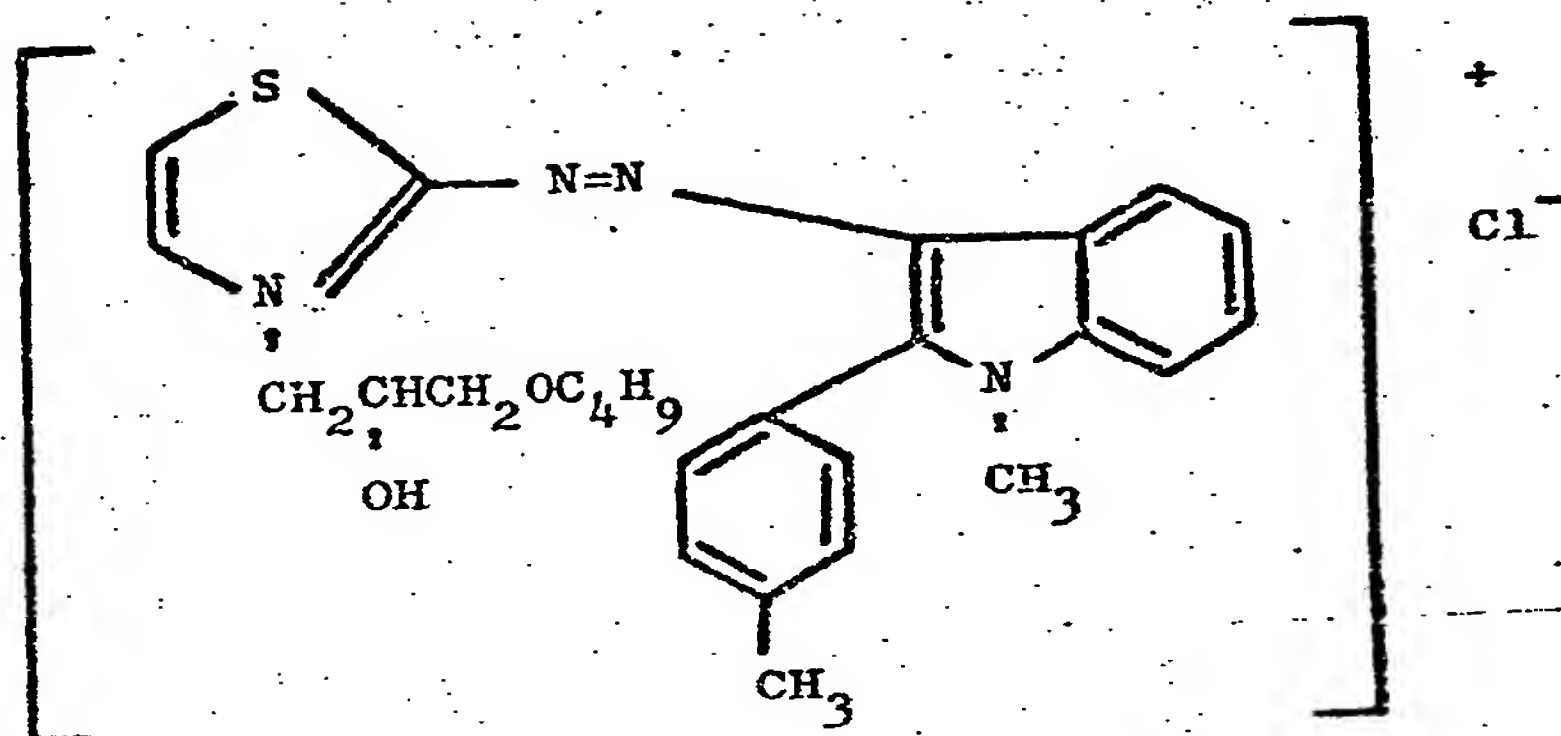
18. Composé répondant à la formule :



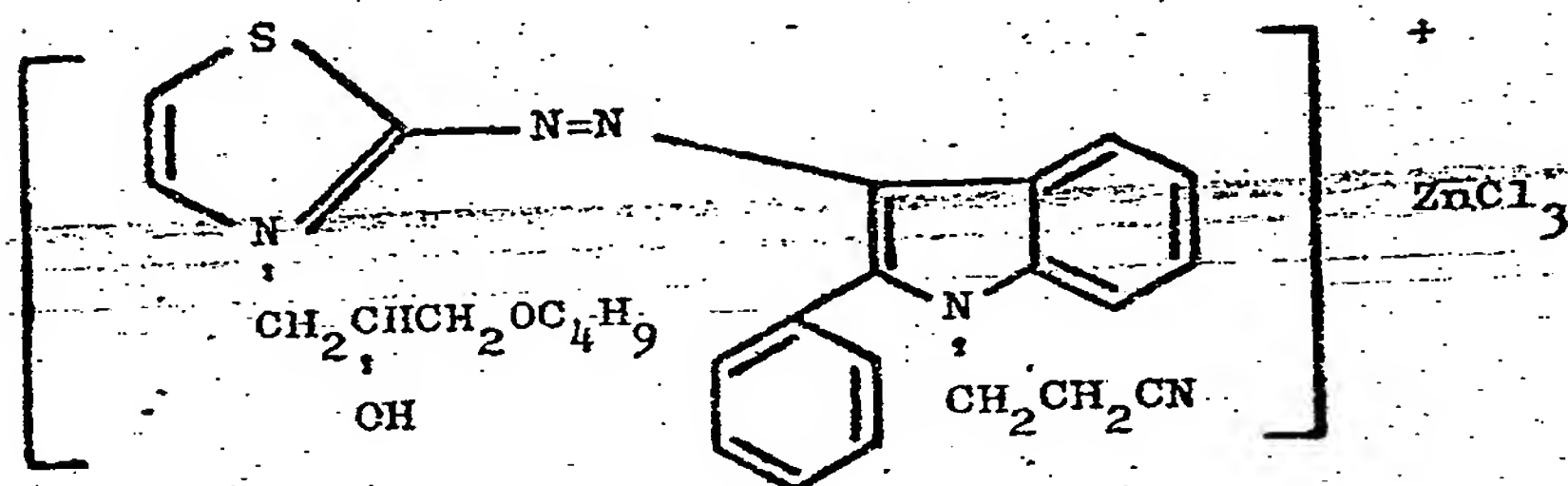
19. Composé répondant à la formule :



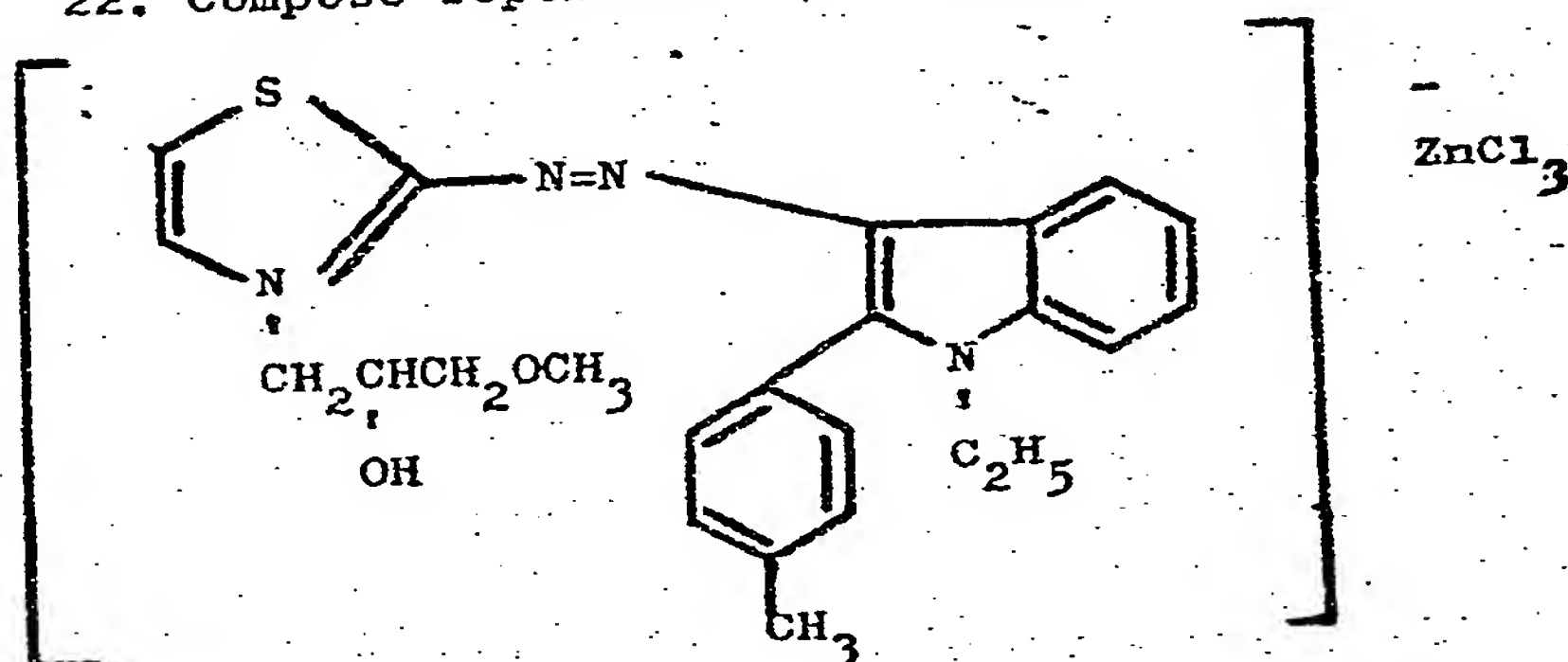
20. Composé répondant à la formule :



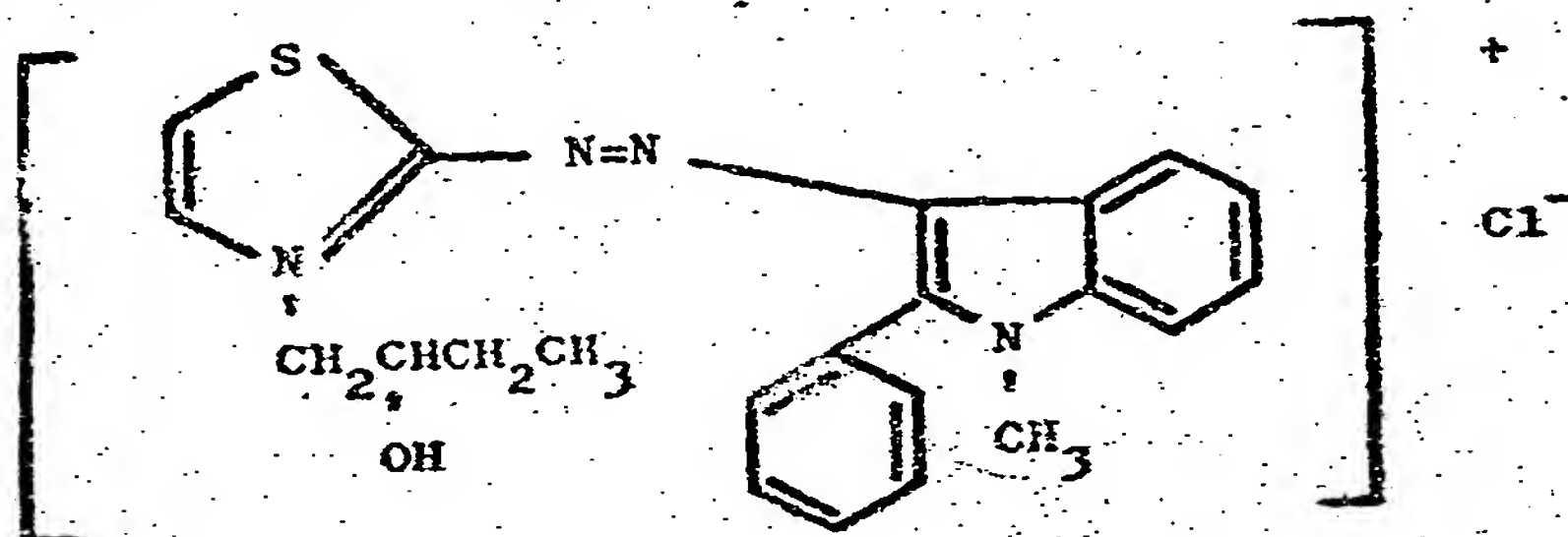
21. Composé répondant à la formule :



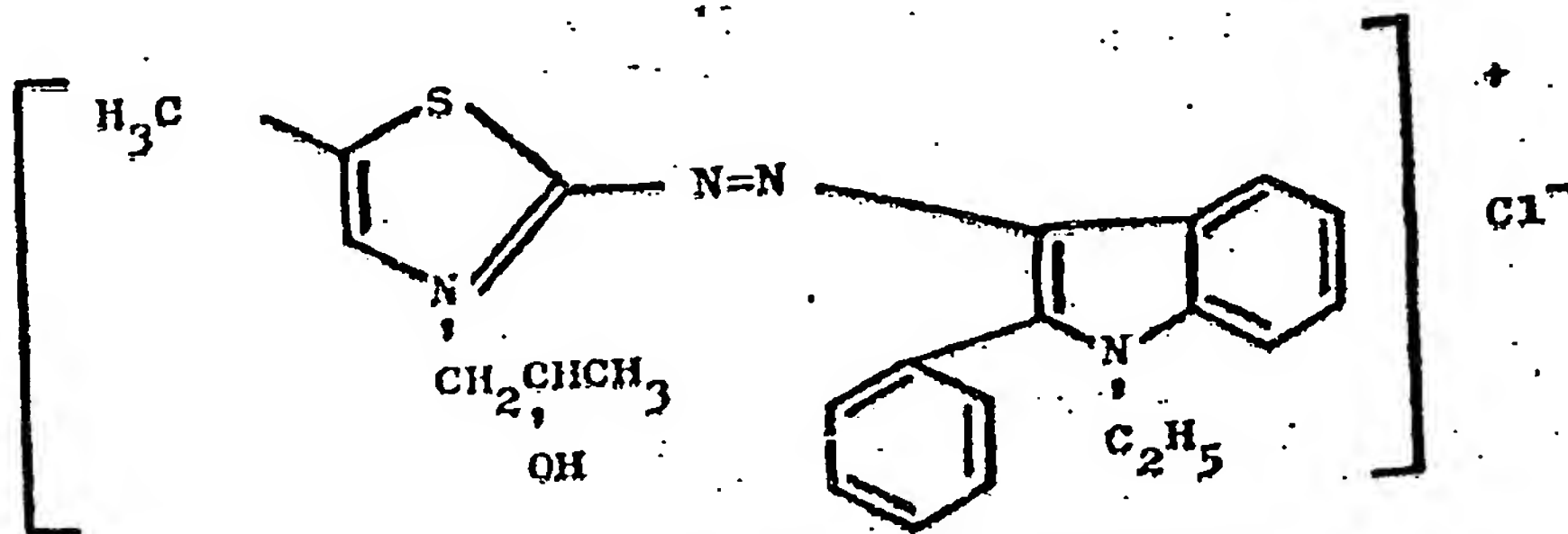
22. Composé répondant à la formule :



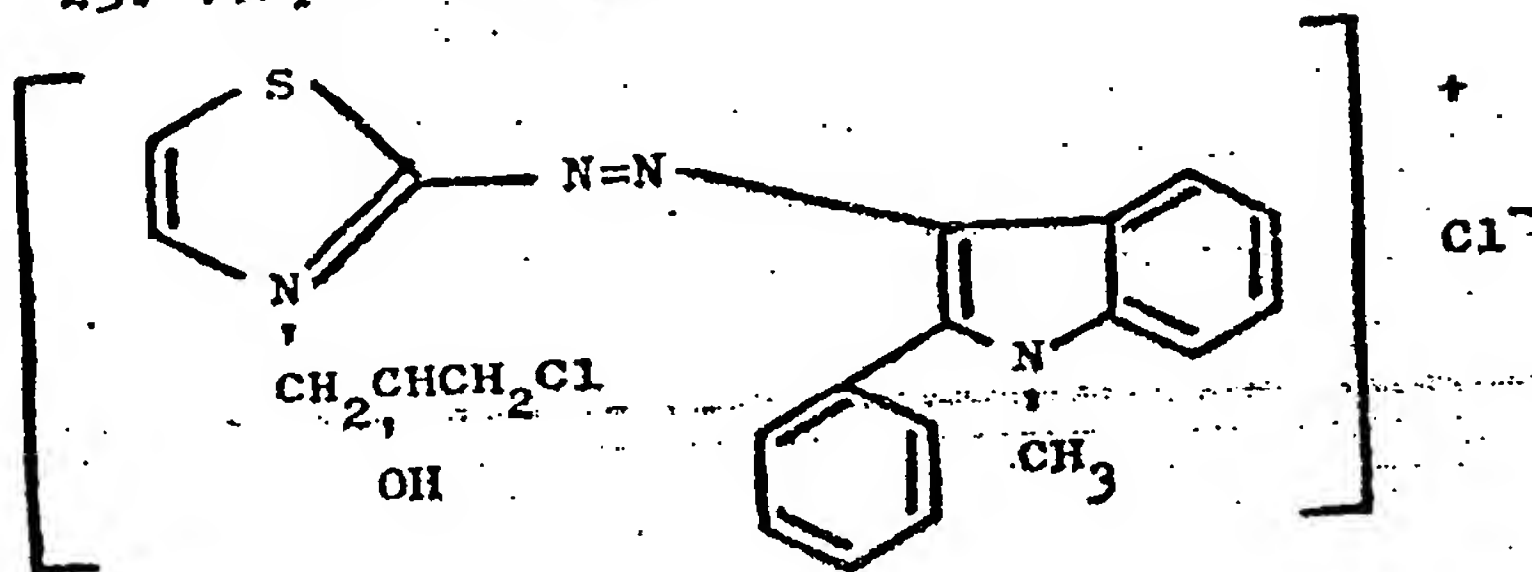
23. Composé répondant à la formule :



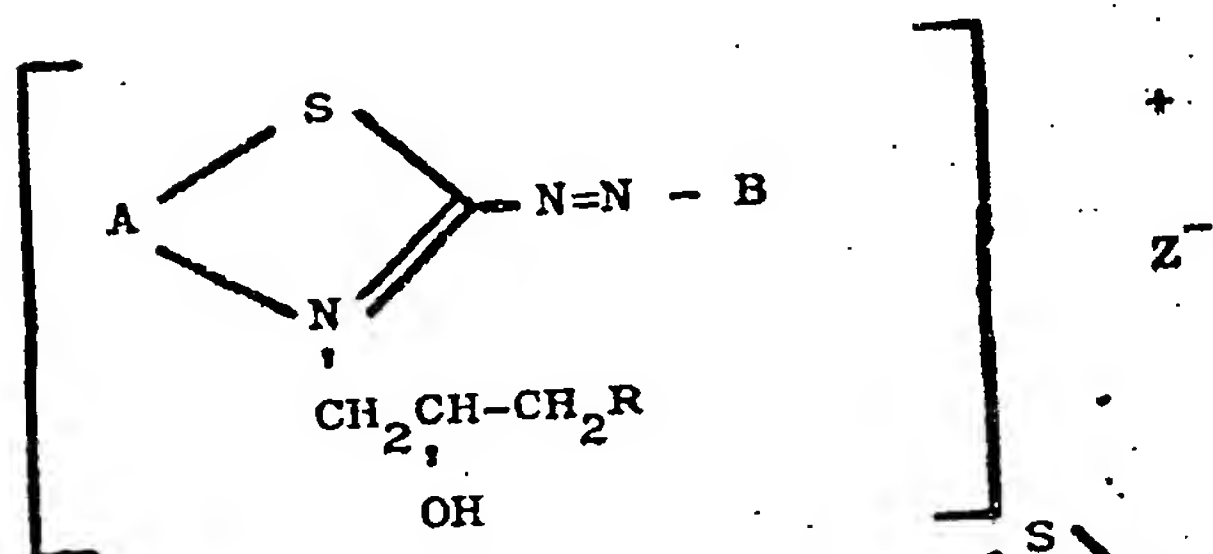
24. Composé répondant à la formule :



25. Composé répondant à la formule :

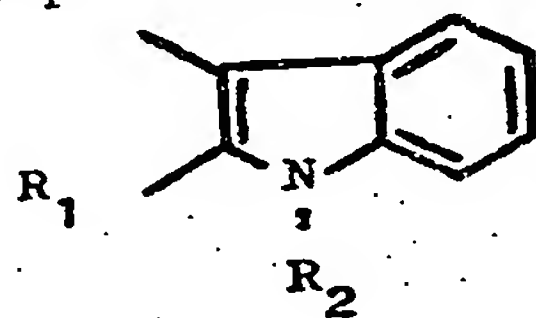


26. Procédé de préparation d'un composé de formule :



dans laquelle le groupe représente un noyau

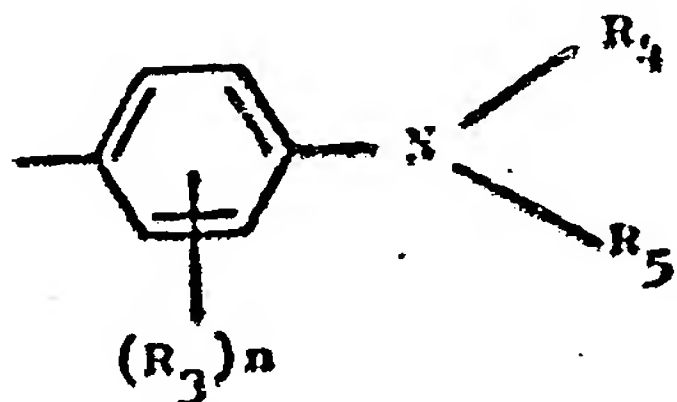
thiazole non substitué ou substitué en position 4 et/ou 5 ou un noyau benzothiazole non substitué ou substitué en position 6, B représente un groupe indolyle répondant à la formule :



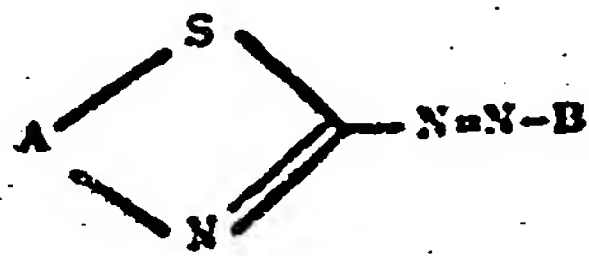
dans laquelle R₁ représente un groupe alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone, un groupe aralcoyle ou un groupe aryle, ledit groupe aryle pouvant comporter un groupe alcoyle de 1 à 2 atomes de carbone, un groupe alcoxy de 1 à 2 atomes de carbone, un atome d'halogène, un groupe cyano ou un groupe nitro, tandis que R₂

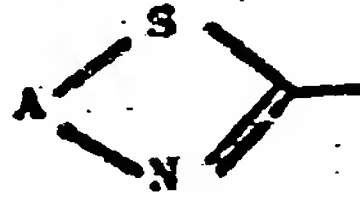
768389A

représente un atome d'hydrogène, un groupe alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone, un groupe alcoxyalcoyle, un groupe acyloxyalcoyle, un groupe haloalcoyle, un groupe cyanoalcoyle ou un groupe carbamoylalcoyle ou encore un groupe anilino répondant à la formule :



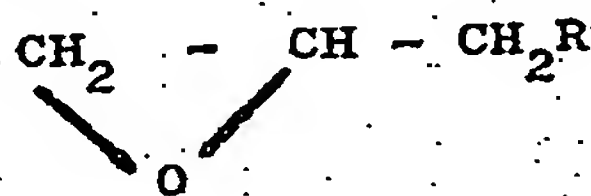
dans laquelle R_3 représente un atome d'hydrogène, un groupe alcoyle de 1 à 2 atomes de carbone, un groupe alcoxy de 1 à 2 atomes de carbone, un atome d'halogène, un groupe cyano ou un groupe nitro, R_4 et R_5 représentent chacun un groupe alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone, un groupe alcoxyalcoyle, un groupe acyloxyalcoyle, un groupe cycloalcoyle, un groupe aralcoyle ou un groupe aryle, ledit groupe aryle pouvant comporter un groupe alcoyle de 1 à 2 atomes de carbone, un groupe alcoxy de 1 à 2 atomes de carbone, un atome d'halogène, un groupe cyano ou un groupe nitro, tandis que n est un nombre entier de 1 ou 2 et, lorsque B représente le groupe indolylo, R représente un atome d'hydrogène, un groupe méthyle, halométhyle ou alcoxy de 1 à 4 atomes de carbone ou, lorsque B représente le groupe anilino, R représente un groupe alcoxy de 1 à 4 atomes de carbone et Z^- représente un anion, ce procédé étant caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir un composé monoazoïque répondant à la formule :



dans laquelle le groupe  et B ont les mêmes significations que celles définies ci-dessus, avec un composé époxy

78003

répondant à la formule :



dans laquelle R a la signification définie ci-dessus, en présence d'un acide de Broensted.

27. Procédé de teinture de matières fibreuses constituées d'un polyester, d'un polyamide ou d'un polyacrylonitrile modifié par un acide, caractérisé en ce qu'on utilise un composé suivant la revendication 1.

28. Matières fibreuses constituées d'un polyester, d'un polyamide ou d'un polyacrylonitrile modifié par un acide, ces matières fibreuses étant teintes par un composé suivant la revendication 1.

Bruxelles, le 11 juin 1971.

P. Pon. Société dite :
SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED.

Signature

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)